

## Resum

En aquest treball s'estudiarà el rebuig de les espècies presents en les aigües àcides de mines (AAM), en concret dels metalls, mitjançant membranes de nanofiltració (NF).

Un dels grans objectius de la societat actual és la reutilització dels recursos naturals. Les AAM estan caracteritzades per contenir una acidesa elevada i concentracions altes de metalls i sulfat. Aconseguir trobar una metodologia per separar els metalls d'aquestes aigües permetria recuperar-los i reutilitzar-los posteriorment. A més, al tractar les AAM amb membranes de NF i separar els metalls s'aconseguiria millorar la seva qualitat i disminuir l'impacte ambiental que aquestes provoquen al medi.

La part experimental s'ha dut a terme en una planta pilot a escala laboratori basada en un mòdul de membrana plana amb circulació transversal del flux i recirculació del permeat i del concentrat al tanc d'alimentació. S'ha treballat amb dues membranes diferents: NF-270 i Hydracore 70pHT. La primera pertany a l'empresa Dow Chemical i la segona és fabricada per Hydranautics. S'han utilitzat dissolucions sintètiques incloent una gran varietat de metalls (com ara alumini, zinc, lantani...) per tal de simular en composició les AAM. S'han dissenyat 9 experiments diferents amb l'objectiu d'estudiar el rebuig de diferents espècies variant: la membrana de NF, el pH de la dissolució o la quantitat d'alumini o ferro dissolta. Les mostres obtingudes dels experiments han estat analitzades mitjançant un ICP per l'Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA).

Per altra banda les membranes utilitzades i d'altres que s'han mantingut en contacte amb àcid, per estudiar la seva estabilitat a l'acidesa, s'han analitzat després de la seva utilització mitjançant FTIR i AFM.

S'ha observat que per la membrana NF-270 s'obtenen valors de rebuig molt elevats per tots els metalls i que en augmentar la concentració de metalls, ferro o alumini en aquest cas, aquests valors es redueixen a causa de la formació de complexos amb els sulfats presents a la dissolució. Per altra banda la membrana Hydracore 70pHT ha donat valors de rebuig més baixos per a totes les espècies.

En l'anàlisi de les membranes s'ha observat com la NF-270 ha patit petits canvis en la seva estructura després de ser utilitzada, o després de tenir-la en contacte amb àcid, a més de patir embrutiment degut a possibles precipitacions durant l'experiment. En canvi la membrana Hydracore 70pHT no a patit embrutiment, però sí que s'ha vist atacada pel sulfat de l'àcid.

Finalment s'han elaborat l'estudi del cost del projecte i de l'impacte ambiental.



# Sumari

<b>RESUM</b>	<b>1</b>
<b>SUMARI</b>	<b>3</b>
<b>1. GLOSSARI</b>	<b>7</b>
<b>2. INTRODUCCIÓ</b>	<b>9</b>
2.1. Objectius del projecte .....	9
2.2. Abast del projecte .....	9
<b>3. REVISIÓ DE L'ESTAT DE L'ART DELS PROCESSOS DE NANOFILTRACIÓ</b>	<b>11</b>
3.1. Aigües àcides de mines .....	11
3.2. Processos de nanofiltració .....	12
3.2.1 Desenvolupament de les tecnologies de nanofiltració .....	12
3.2.2 Introducció a les tecnologies de membrana.....	13
3.2.3 Característiques de la nanofiltració .....	14
3.2.4 Aplicacions .....	15
3.2.5 Limitacions .....	15
3.3. Ús de membranes de nanofiltració per el tractament d'aigües àcides .....	17
3.3.1 Punt isoelèctric ( <i>Iso-electric point, IEP</i> ) .....	17
3.3.2 Equilibri $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ .....	18
3.3.3 Resistència a l'acidesa.....	20
3.4. Mecanismes de transport .....	20
3.4.1 Mecanisme de porus-flux.....	21
3.4.2 Mecanisme solució-difusió.....	21
3.5. Fenòmens de transport .....	22
3.5.1 Polarització per concentració .....	22
3.5.2 Exclusió de Donnan .....	23
3.5.3 Exclusió dielèctrica .....	24
3.5.4 Doble capa elèctrica .....	25
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
4.1. Planta de laboratori .....	27
4.2. Procés experimental.....	29
4.3. Membranes de NF utilitzades .....	36
4.3.1 Membrana NF-270 .....	37
4.3.2 Membrana Hydracore 70pHT .....	38
4.4. Tècniques d'anàlisi de membranes.....	39

4.4.1 Espectroscòpia infraroja amb transformada de Fourier (FTIR) .....	39
4.4.2 Microscòpia de força atòmica (AFM) .....	39
4.5. Disseny d'experiments .....	40
4.6. Anàlisi de les mostres .....	42
4.6.1 ICP .....	42
<b>5. ANÀLISI DELS RESULTATS .....</b>	<b>43</b>
5.1. Experiments amb NF-270 .....	43
5.1.1 Experiment a pH=1 sense ferro .....	43
5.1.2 Experiment a pH=1 i 500 ppm de ferro .....	45
5.1.3 Experiment pH=1 i 1500 ppm de ferro .....	47
5.1.4 Experiment a pH=1 i 2125 ppm ferro .....	48
5.1.5 Comparació de resultats .....	50
5.2. Experiments amb Hydracore 70pHT .....	51
5.2.1 Experiment a pH=1,5 .....	51
5.2.2 Experiment a pH=1 .....	53
5.2.3 Experiment a pH=1 i 1000 ppm alumini .....	55
5.2.4 Experiment a pH=1 i 1800 ppm alumini .....	57
5.2.5 Experiment a pH=1 i 2200 ppm alumini .....	58
5.2.6 Comparació de resultats .....	60
5.3. Comparativa entre membranes .....	61
<b>6. ANÀLISI DE LES MEMBRANES .....</b>	<b>64</b>
6.1. Anàlisi amb FTIR .....	64
6.1.1 Anàlisi de la membrana NF-270 .....	64
6.1.2 Anàlisi de la membrana Hydracore 70pHT .....	67
6.2. Anàlisi amb AFM .....	68
6.2.1 Anàlisi de la membrana NF-270 .....	69
6.2.2 Anàlisi de la membrana Hydracore 7470 pHT .....	69
6.3. Tests amb NaCl .....	70
6.3.1 Test per les membranes NF-270 .....	70
6.3.2 Test per les membranes Hydracore 7470pHT .....	71
<b>7. CRONOGRAMA .....</b>	<b>73</b>
<b>8. COST DEL TREBALL .....</b>	<b>76</b>
<b>9. IMPACTE AMBIENTAL .....</b>	<b>80</b>

<b>CONCLUSIONS</b>	<b>84</b>
--------------------	-----------

<b>10. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>87</b>
-------------------------	-----------



# 1. Glossari

AAM: Aigües àcides de mines.

ATR: Reflexió total atenuada (*Attenuated Total Reflection*).

AFM: Microscòpia de força atòmica (*Atomic-Force Microscopy*).

Da: Dalton. Unitat de massa atòmica. ( $1\text{Da} = 1,66 \cdot 10^{-27}\text{kg}$ ).

DCE: Doble capa elèctrica.

FTIR: Espectroscòpia infraroja amb transformada de Fourier. (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

ICP: Plasma acoblat inductivament. (*Inductively Coupled Plasma*)

IEP: Punt iso-elèctric. (*Iso-Electric Point*).

IVA: Impost sobre el valor afegit.

$J_v$ : Flux volumètric transmembrana.

$K_w$ : Permeabilitat de la membrana.

NF: Nanofiltració.

nm: Nanòmetre. Unitat de longitud.  $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ .

OI: Osmosi inversa. (*Inverse Osmosis*)

PA: Poliamida.

PES: Polietersulfona.

PVC: Policlorur de Vinil.

TMP: Pressió transmembrana. (*Trans Membrane Pressure*)

UF: Ultrafiltració.

v<sub>cf</sub>: Velocitat de flux transmembrana. (*Cross-flow Velocity*).





## **2. Introducció**

### **2.1. Objectius del projecte**

L'objectiu principal d'aquest projecte és el tractament d'AAM mitjançant diferents membranes planes de NF, amb la finalitat d'aconseguir un corrent ric en metalls, els quals podrien ser recuperats posteriorment mitjançant un ajust de pH o precipitació selectiva. També és d'interès l'obtenció d'un corrent menys contaminant gràcies a l'eliminació d'aquests metalls.

### **2.2. Abast del projecte**

L'abast d'aquest projecte es pot dividir en tres grans blocs. El primer bloc comprèn la revisió de l'estat de l'art en les tecnologies de membrana utilitzades pel tractament d'aigües, amb especial èmfasi en la NF, també s'introdueix la problemàtica causada per les AAM i els motius de la seva formació.

El segon bloc està dedicat a l'explicació teòrica de les tècniques d'anàlisi utilitzades durant la part experimental. Es treballa en una planta de NF a escala de laboratori basada en un mòdul de membrana plana, per la qual es farà circular una dissolució sintètica que simula les AAM. Les mostres obtingudes durant l'experiment seran analitzades amb diversos mètodes analítics, que seran explicats amb deteniment en aquest apartat.

Per últim, es faran els càlculs adients per obtenir els valors de rebuig per les espècies d'interès. Posteriorment, s'analitzaran els resultats obtinguts i es compararan entre ells per tal de poder extreure les conclusions adients.



### 3. Revisió de l'estat de l'art dels processos de nanofiltració

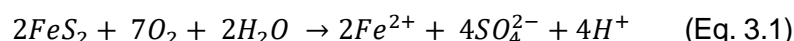
#### 3.1. Aigües àcides de mines

Les aigües àcides de mines (AAM) són aigües residuals produïdes naturalment i potenciades per l'explotació minera. Es caracteritzen per tenir una elevada acidesa i altes concentracions de sulfats i metalls. Si aquestes es deixen sense tractar poden provocar un greu problema de contaminació tant en el sòl com en les aigües superficials esdevenint perjudicials per a la salut humana, la fauna aquàtica i la flora de l'entorn. [1]

La principal causa de les AAM és l'oxidació dels minerals que contenen sulfur, com per exemple la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), degut a l'exposició d'aquests minerals a l'oxigen, l'aigua i d'alguns microorganismes. Els microorganismes relacionats amb aquestes reaccions són el *Tiobacillus ferrooxidans* i el *Leptospirillum ferrooxidans*. [2]

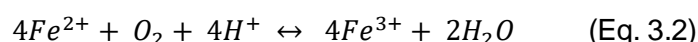
Tot i que aquest procés es genera naturalment la mineria l'accelera ja que provoca un increment en la exposició d'aquests minerals als agents oxidants.

El procés pel que passen aquestes aigües té varies etapes., La primera reacció que succeeix és l'oxidació de la pirita; obtenint ió ferrós, sulfats i protons:



Aquesta reacció produeix una baixada en el pH, deguda a l'obtenció de protons, que pot ser neutralitzada gràcies a la presència de minerals carbonatats com la calcita, mantenint  $\text{pH} \geq 7$ . Aquest procés provoca que en les AAM també es puguin trobar elements com calci i magnesi que estan presents en aquestes roques amb minerals carbonatats. Per altra banda en l'equació 3.1. també es produeix un increment en la concentració de  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  i en el cas que la pirita contingui altres metalls pesants, com per exemple, zinc, coure o cadmi també s'observarà un augment en les concentracions dels ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$ .

Seguidament, en un entorn suficientment oxidant i a un pH superior a 7, es produeix l'oxidació de l'ió ferrós a ió fèrric, com es pot veure en l'equació 3.2.



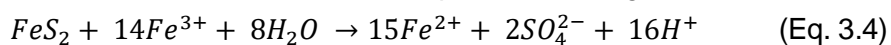
Arriba un moment que els protons generats en l'equació 3.1 no poden ser neutralitzats pels minerals carbonatats degut al seu esgotament o a la seva innaccessibilitat, el que provoca un descens en el pH de les aigües.

Quan aquest descens arriba a valors entre 3,5 i 2,3 té lloc l'equació 3.3, on l'ió fèrric precipita en forma d'hidròxid de ferro(III).



En la reacció anterior, com a productes s'obtenen, a part de l'hidròxid precipitat, protons, que provocaran que les aigües siguin encara més àcides.

Si el pH arriba a valors menors de 2 l'hidròxid de ferro precipitat es torna inestable, el que provoca que la reacció 3.3 es desplaci cap a reactius. L'ió fèrric que torna a romandre a la solució serà utilitzat com a oxidant addicional per la pirita, seguint l'equació 3.4.



Com es pot veure en l'equació 3.4, l'oxidació de la pirita per aquesta via té una disminució del pH més pronunciada. Per altra banda és conegut que el  $Fe^{3+}$  és un oxidant més potent que l'oxigen.

Apart d'aquestes reaccions també s'ha de tenir en compte l'efecte catalitzador d'alguns bacteris com *Thiobacillus ferroxidans*, que poden accelerar les reaccions 3.2 i 3.4.

Com a conseqüència de l'acidesa a la que arriben aquestes aigües es solubilitzen alguns dels metalls presents a l'entorn com poden ser Fe, Al, Zn i Cu.

I també es poden trobar altres metalls menys comuns, com són les terres rares, tot i que en quantitats més reduïdes. Aquests són un grup de metalls molt contaminants que agrupen lantani, iterbi, disprosi, entre d'altres.

## 3.2. Processos de nanofiltració

### 3.2.1 Desenvolupament de les tecnologies de nanofiltració

L'origen de les membranes de nanofiltració, com les altres membranes basades en un gradient de pressió, està datat a finals dels anys 50 amb el descobriment de les membranes d'acetat de cel·lulosa asimètric per a la dessalinització d'aigua de mar per part de Loeb-Sourirajan. Les membranes fetes d'aquest material van permetre desenvolupar tecnologies com la ultrafiltració (UF) i l'osmosi inversa (OI). És a principis dels anys 70 quan sorgeixen les primeres membranes de NF, tot i que no van ser anomenades com a tal fins a mitjans dels

80, quan la companyia FilmTec va introduir el nom per primer cop. Fins llavors aquestes membranes eren conegudes com a osmosi inversa oberta o ultrafiltració ajustada.[3]

Anys després del descobriment de l'acetat de cel·lulosa asimètric es va veure que aquest presentava poca estabilitat biològica i química ja que es produïa la hidròlisi dels grups acetat, fet que significava canvis en el rebuig i pèrdua de flux-transmembrana. [4] Aquesta limitació de l'acetat de cel·lulosa va afavorir que es desenvolupessin altres materials amb millors característiques com les poliamides (PA), polietersulfones (PES) o el policlorur de vinil (PVC).

Al 1975 es va fer patent que membranes amb un sol polímer no eren capaces d'aconseguir les característiques requerides pels experiments duts a terme en aquells anys. Per tant es van desenvolupar les membranes compostes, que consistien en la combinació de membranes d'UF a les qual s'afegia una capa d'alta selectivitat amb presència de grups carregats.

Uns anys després, a la dècada dels 80 com s'ha dit anteriorment, és quan es van comercialitzar les primeres membranes polimèriques compostes anomenades membranes de NF.

Actualment la NF és una tecnologia amb un gran potencial, que permet solucionar molts problemes de separació. A dia d'avui es coneixen moltes aplicacions, com per exemple: reduir la duresa de les aigües, eliminar matèria orgànica en tractaments d'aigua etc. Però ,tot i així, les aplicacions que es coneixen en l'actualitat són poques en comparació amb les que es poden arribar a descobrir a mida que s'investigui i es vagin millorant les membranes. [5]

### 3.2.2 Introducció a les tecnologies de membrana

Les tecnologies de membrana han adquirit una gran importància en la indústria química en els últims anys, degut a l'ampli interval d'aplicacions que tenen, entre aquestes aplicacions una de les més rellevants és el tractament d'aigües.[6]

Una membrana és una làmina fina semipermeable capaç de separar substàncies restringint-ne el moviment a través seu de forma selectiva quan s'hi aplica una força impulsora, com es pot veure a la *Figura 3.1*. A la membrana li entra un corrent format per un dissolvent i un solut i en surten dos corrents. Un corrent és el permeat, format pel dissolvent i aquell solut que ha passat a través de la membrana, que presenta una concentració inferior que en l'alimentació i l'altre corrent de sortida és el concentrat, que està format pel dissolvent i el solut que ha sigut rebutjat per la membrana, el qual presenta una concentració més elevada que en la entrada.[7]

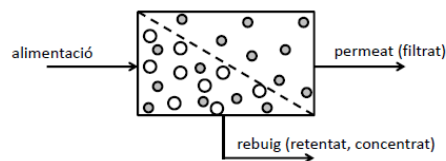


Figura 3.1: Esquema funcionament d'una membrana.

### 3.2.3 Característiques de la nanofiltració

La nanofiltració és una tecnologia que combina característiques de la UF i la OI, ja que el seu mecanisme de separació es basa tant en un fenomen de cribatge que separa per diferències de mida (com en la UF), com en un fenomen de solució del solut al material de la membrana i posterior difusió a través seu (com ocorre en la OI).

Hi ha teories que consideren que les membranes de NF no presenten porus com a tals sinó que tenen espais entre les cadenes polimèriques, igual que les membranes de OI. Per altra banda les pressions d'operació en les membranes de NF són més altes que les requerides per les d'OI i més properes a les d'UF. [4]. Altres avantatges de les membranes de NF són que produeixen un flux de treball alt, un rebuig més alt d'ions multivalents que no pas de monovalents i per tant una capacitat selectiva en l'eliminació d'ions, i un cost d'operació i manteniment relativament baix.[8]

De les membranes de NF són característics els tres fenòmens de rebuig següents:

1. L'elevat (>90%) rebuig d'ions polivalents (com ara  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ).
2. Rebuig variable (0-70%) d'ions monovalents (com ara  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ). A concentracions traça i depenent de la naturalesa i concentració dels ions dominants, el rebuig d'ions monovalents pot prendre fins i tot rebuigs negatius.[5]
3. El rebuig d'espècies sense càrrega, materials dissolts i ions carregats positivament en dissolució, depèn de la mida o a la forma de les molècules en qüestió.[5]

El rebuig d'un ió s'expressa segons la següent equació:

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

On:

- R: rebuig.
- $C_F$ : concentració de l'ió en l'alimentació.
- $C_P$ : concentració de l'ió al permeat.

La taula següent mostra de manera esquemàtica les propietats d'una membrana de NF:

Membrana	Mida porus	Mida ió eliminada	Pressió operació	Flux de permeat
Asimètrica	0,5-2 nm	>200 Da	5-35 bar	20-80 (L/m <sup>2</sup> h)

Taula 3.1: Propietats membrana de NF.[3]

### 3.2.4 Aplicacions

Les principals aplicacions de les membranes de NF estan relacionades amb el tractament d'aigües, ja siguin aigües residuals per al seu ús a l'agricultura o per un concret ús industrial, o bé aigües subterrànies o superficials per fer-les aptes per la seva utilització o per al consum humà.

En els últims anys altres sectors, com l'alimentari, han començat a utilitzar aquest mètode per tal d'eliminar patògens, esterilitzar sistemes i aconseguir purificats i concentrats de productes. Les alimentàries que més utilitzen aquesta tecnologia són la sucrera, la làctica, la de l'oli i la indústria de begudes embotellades.

Un altre sector que aplica aquesta tecnologia és el metal·lúrgic, per a la separació de metalls de dissolucions àcides, que és en el que està basat aquest treball.

### 3.2.5 Limitacions

- **Embrutiment de membrana**

Totes les tecnologies de membrana pateixen l'embrutiment o *fouling*. Aquest és provocat per les substàncies que són rebutjades per la membrana i no són eliminades adientment pel corrent de concentrat acumulant-se a la superfície de la membrana o al seu interior. El problema radica en la interacció que aquestes substàncies poden tenir amb la membrana a escala nanomètrica, ja sigui ocupant espais lliures entre cadenes polimèriques de la membrana o reaccionant amb les superfícies carregades elèctricament d'aquesta [9]. Aquest embrutiment dona com a resultat un increment en la resistència de la membrana amb el pas del temps. [7] En els següents gràfics es pot observar aquesta conseqüència:

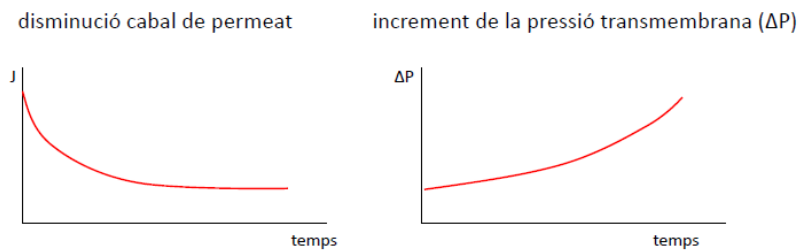


Figura 3.2: Gràfics de la disminució de cabal i l'increment de pressió envers el temps. [7]

Segons la seva naturalesa, les substàncies causants de l'embrutiment d'una membrana (sovint conegudes pel nom anglès *foulants*) es classifiquen en:

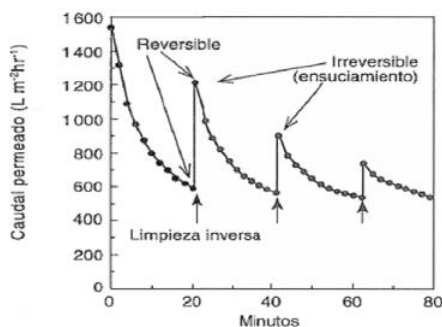
- *Foulants* químics, causants d'incrustació o *scaling*, degut a la supersaturació d'espècies inorgàniques (sals), que precipiten sobre la membrana formant una capa de precipitat. Alguns exemples són les sals de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  o  $\text{MgCO}_3$ .
- *Foulants* físics o matèria particular, que es dipositen en forma de partícules a la superfície de les membranes. Per exemple: silicats d'alumini, òxids de ferro i alumini o sílice.
- *Foulants* orgànics, que s'acumulen formant una capa de textura gelatinosa. Per exemple: àcids húmics, greixos o olis.
- *Foulants* biològics formats per comunitats complexes de microorganismes, com poden ser bacteris, fongs, algues o virus. [7]

Com s'ha dit anteriorment, aquest embrutiment provoca un increment en la resistència de la membrana al pas de flux. Per minimitzar aquesta resistència, existeixen varis mètodes d'eliminació de l'embrutiment depenent de la seva naturalesa i característiques:

- Neteja física: aplicació de contra-rentats, útils per extreure els *foulants* dipositats a la superfície de la membrana.
- Neteja química: aplicació de productes químics de neteja com poden ser l'HCl o agents quelants com l'EDTA. Neteja més agressiva i eficient a l'hora d'extreure *foulants* dipositats en l'interior dels porus de la membrana. Aquest tipus de neteges tenen l'inconvenient que requereixen, aturar la filtració i a més degraden la membrana. No és recomanable fer un ús abusiu d'ells.

Al dur-se a terme aquestes neteges la membrana millorarà la seva eficiència però mai arribarà a l'eficiència inicial que aquesta tenia, [7] com s'exemplifica en el Gràfic 3.1:





Gràfic 3.1: Cabal de permeat Vs temps. [7]

### 3.3. Ús de membranes de nanofiltració per el tractament d'aigües àcides

Com s'ha dit en l'apartat 3.1 les AAM són les aigües residuals produïdes per l'explotació minera i es produeixen per l'oxidació d'alguns minerals com la pirita. Aquestes tenen pHs molt baixos i contenen gran quantitat de sulfats, metalls pesants i altres metalls com són les terres rares.

Però per a la utilització de NF per al tractament d'aquestes aigües s'han de tenir en compte varis aspectes, que es comentaran a continuació.

#### 3.3.1 Punt isoelèctric (*Iso-electric point, IEP*)

Depenent del pH de la dissolució i de la concentració d'aquesta, la membrana presenta una càrrega positiva o negativa. La superfície d'aquesta es carregarà degut a la dissociació dels grups ionitzables de la base del polímer. El punt isoelèctric es defineix com aquell pH al qual la membrana té càrrega neta igual a zero. Per tant, quan la solució estigui a pHs més alts que el IEP la superfície de la membrana estarà carregada negativament, mentre que quan el pH sigui menor al IEP la superfície estarà carregada positivament. [10]

Diversos estudis han investigat aquest paràmetre. Els resultats d'aquests demostren que el IEP no és característic de cada membrana únicament, sinó que també depèn de la composició de la solució que es vulgui filtrar.

En la següent taula es poden veure diversos experiments portats a terme per Mullett et al. (2014) que mostren els valors del IEP trobats en diverses membranes amb solucions diferents [9].

Autors	Membrana	Rang de pH	Solució	IEP
[10]	NF 270	2,5-7	0,001M NaCl	2,8
			0,001M CaCl <sub>2</sub>	3,5
	NF 90	2,5-7	0,001M NaCl	4,3
			0,001M CaCl <sub>2</sub>	4,3
	NF PES 10	2,5-7	0,001M NaCl	3,4
			0,001M CaCl <sub>2</sub>	3,5
	NF 2	2,5-7	0,001M NaCl	3,2
			0,001M CaCl <sub>2</sub>	2,9

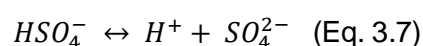
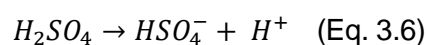
Taula 3.2: Dades de IEP per diferents membranes i dissolucions [10]

Com s'ha vist, el valor del IEP varia per cada membrana i també depèn del tipus de solució que es tingui. Per tant, s'haurà d'estudiar quin és el valor del punt isoelèctric i el pH al que es treballa.

### 3.3.2 Equilibri $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$

El tractament d'aquestes AAM per a la recuperació de sulfats ha estat estudiat en els últims anys. El rebuig d'aquest ió és altament susceptible a variacions de pH, degut a l'equilibri entre els dos ions que es poden obtenir.

La dissociació de l'àcid sulfúric en diferents espècies iòniques, dintre dels rangs de pHs àcids de les AAM, és el següent:



La primera reacció té una dissociació completa mentre que l' Eq. 3.7 té un  $\text{pK}=1,92$ . Això vol dir que a un  $\text{pH}=1,92$  les concentracions dels dos ions, el sulfat i l'hidrogensulfat, seran iguals. A pH inferiors hi haurà més concentració d'hidrogensulfat i a pH superiors de sulfat.[2]

Per estudiar la recuperació de sulfats s'ha analitzat el comportament de diverses membranes de NF amb solucions a diferents pHs. Visser et al., 2001 van dur a terme diversos experiments per estudiar el rebuig de sulfat a diferents pHs. Es van utilitzar varies membranes i solucions amb diferents concentracions d'àcid sulfúric, el que provoca diferents pHs. [2]

En la següent figura es veu un dels gràfics que es van obtenir. En aquest es pot veure el rebuig de sulfat obtingut en funció de la concentració sulfat en la solució inicial.

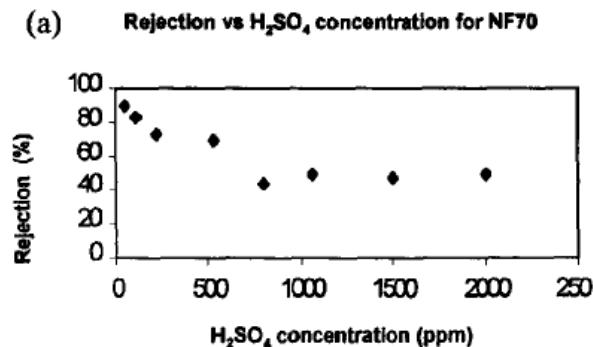


Figura 3.3: Rebuig d'àcid sulfúric en funció de la concentració d'àcid sulfúric [2]

En l'experiment es va fer la mateixa anàlisi en varies membranes i totes van tenir la mateixa tendència en el gràfic mostrat. Només es mostra un dels experiments com a exemple.

En aquest gràfic es pot veure que a mesura que la concentració de sulfat augmenta i el pH decreix, el rebuig d'espècies amb sulfat també ho fa. [2]

El decreixement en el rebuig pot ser provocat per:

1. L'augment de l'ió  $HSO_4^-$ , que presenta un menor rebuig que el  $SO_4^{2-}$ , al ser un ió monovalent.
2. Un canvi en la càrrega de la membrana, de negatiu a positiu, pas del punt iso-elèctric. A pHs majors que el IEP la membrana està carregada negativament, el que provoca un rebuig major dels anions, mentre que a pH inferior que el IEP la membrana disminueix el rebuig dels ions carregats negativament.

Concloent es pot assegurar que el rebuig d'àcid sulfúric decreix al baixar el pH, tot i que no de la mateixa manera en totes les membranes, ja que cada una té unes característiques concretes, com per exemple un IEP diferent, com s'ha explicat en el punt anterior.

### 3.3.3 Resistència a l'acidesa

És sabut que les membranes de NF són estables en un rang de pH neutre, però per altra banda no es sap quina és l'estabilitat que presenten en condicions extremadament àcides.

Platt et al.(2004) van estudiar l'estabilitat de diverses membranes de NF abans i després de la immersió d'aquestes en diversos àcids [10]

L'objectiu de l'estudi era saber com variaven els percentatges de rebuig de glucosa i sacarosa després de tenir les membranes submergides en àcid nítric al 5% o en àcid sulfúric al 12% o al 20%, tots els experiments fets a dues temperatures: 20 i 80°C.

Els resultats van confirmar la poca estabilitat de les membranes a l'àcid nítric. Cap de les membranes provades van obtenir ratis de rebuig acceptables després d'un mes, en cap de les dues temperatures (20 i 80°C). Les anàlisis posteriors de les membranes van mostrar que la prima capa selectiva disposada sobre la membrana s'havia destruït. La degradació d'aquesta és deguda a l'oxidació.

Per altra banda els experiments fets amb àcid sulfúric mostren diferents resultats depenent de les membranes.

Cap de les membranes submergides en àcid sulfúric al 20% va mostrar estabilitat, reduint molt el rebuig de les espècies estudiades. La causa d'aquest decrement és la degradació de la capa selectiva com a conseqüència de la hidròlisi d'aquesta.

En el cas de l'àcid sulfúric al 12%, van trobar que a 80°C cap membrana mostrava una bona resposta amb el pas de temps, mentre que a 20°C una de les membranes utilitzades va mantenir el rebuig de les dues espècies constant després dels 4 mesos en contacte amb l'àcid[11].

Aquest estudi mostra la baixa resistència de les membranes a condicions extremadament àcides.

## 3.4. Mecanismes de transport

La propietat més important de les membranes és la permeabilitat, que és la propietat de permetre que un flux passi a través d'un material. En concret les membranes es basen en la diferències de permeabilitats entre espècies.

Existeixen dos models per a l'explicació dels mecanismes que tenen lloc mentre una dissolució passa a través d'una membrana.[6]

Depenent de les característiques de les membranes (MF, UF, NF, OI), el mecanisme que definirà la permeabilitat serà un o l'altre, exceptuant el cas de les membranes de NF, que per la seva estructura la permeabilitat es pot definir amb una combinació dels dos mecanismes.

### 3.4.1 Mecanisme de porus-flux

Aquest es basa en un concepte purament físic, en el qual la dissolució és transportada per pressió a través de petits porus i la separació succeeix quan alguna de les espècies té una mida major que la dels porus.

Aquest mecanisme està basat en la llei de Darcy:

$$J_i = K' c_i \frac{dp}{dx} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

On:

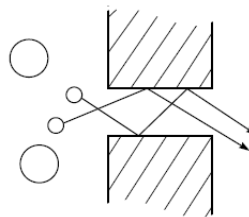
$J_i$ : flux [ $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ]

$K'$ : constant característica del medi [ $(\text{m}^3\text{s})/\text{kg}$ ]

$c_i$ : concentració del component 'i' en el medi [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

$\frac{dp}{dx}$ : gradient de pressió entre el porus i el medi [ $\text{Pa}/\text{m}$ ]

La *Figura 3.4* mostra l'exclusió de les partícules de mida superior al porus.



*Figura 3.4: Esquema del transport segons el mecanisme porus-flux.[6]*

### 3.4.2 Mecanisme solució-difusió

La difusió és el procés mitjançant el qual les espècies són transportades d'una part del sistema a una altra degut a gradients de concentració, com es pot veure en la *Figura 3.5*.

Aquest mecanisme es produeix quan els soluts es dissolen en el material de la membrana i difonen a través seu. Per tant aquest mecanisme dependrà de factors com els coeficients de difusió particulars de cada espècie i el tipus de membrana que es té, i seguirà la llei de Fick:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

On:

$J_i$ : flux [ $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ]

$D_i$ : coeficient de difusió, on el signe negatiu indica que la direcció de la difusió és en sentit contrari al gradient de concentracions [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$\frac{dc_i}{dx}$ : gradient de concentració del component 'i' [ $\text{kg}/(\text{m}^4)$ ]

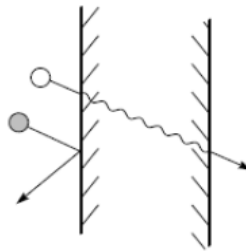


Figura 3.5: Esquema de transport segons el mecanisme solució-difusió. [6]

## 3.5. Fenòmens de transport

### 3.5.1 Polarització per concentració

Aquest fenomen es produeix quan el dissolvent travessa la membrana i s'incrementa la concentració de solut en les zones properes a la capa límit, degut al rebuig d'aquest. Això provoca un perfil de concentració entre la superfície de la membrana i la resta de la solució. Aquesta superfície creada rep el nom de capa de polarització o capa no agitada.

Els soluts arriben a la capa de polarització per convecció, s'acumulen i retornen a l'alimentació mitjançant un procés lent de difusió, provocant un gradient de concentració a la capa de polarització. Aquest fenomen dificulta el correcte funcionament de la membrana, ja que el corrent creat és contrari al corrent desitjat. En conseqüència, el corrent de permeat es redueix i es disminueix l'eficiència global de la membrana. [9]

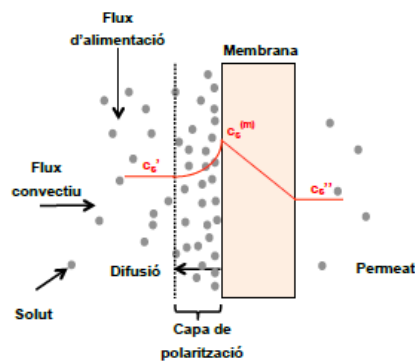


Figura 3.6: Esquema representatiu de polarització per concentració. [5]

Per millorar aquesta situació s'han de tenir en compte les condicions d'operació de la instal·lació i el seu disseny. Per exemple, per tal de minimitzar l'efecte de la polarització per concentració és important distribuir el flux al llarg de la interfase de la membrana, aplicar un flux d'alimentació tangencial o aplicar un disseny del mòdul que produeixi un règim turbulent a la interfase dissolució-membrana.

### 3.5.2 Exclusió de Donnan

L'exclusió de Donnan és el fenomen que es dona degut a l'atracció/repulsió de les espècies depenent de la seva càrrega elèctrica.

Quan es tenen espècies iòniques i membranes amb la superfície carregada elèctricament l'exclusió de Donnan té una influència important en el transport de la matèria.

El cas d'estudi en aquest treball compleix aquestes característiques, ja que es tenen ions carregats i la membrana de NF està carregada superficialment.

Si la membrana té una càrrega superficial, els soluts amb càrrega oposada a la de la membrana, contra-ions, són atrets, mentre que els soluts amb la mateixa càrrega que la membra, co-ions, són repel·lits. A la superfície de la membrana es produirà una distribució de contra i co-ions, el qual afectarà el pas d'espècies carregades a través de la membrana. [12]

Tot i això, cal saber que s'ha de complir el principi d'electroneutralitat, pel que co-ions i contra-ions han de passar en proporció estequiomètrica, tenint en compte el valor de la seva càrrega i no només el seu signe.

En la Figura 3.7 s'esquematitza aquest comportament per a una membrana carregada negativament.

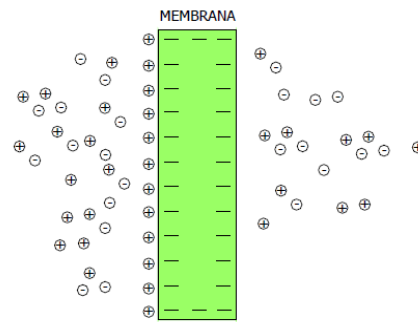


Figura 3.7: Esquema representatiu del fenomen de l'exclusió de Donnan. [12]

### 3.5.3 Exclusió dielèctrica

El mecanisme d'exclusió dielèctrica es deu a la càrrega superficial de la membrana i al moment dipolar de l'aigua. Aquest es produeix a l'haver-hi interacció d'ions amb les càrregues elèctriques induïdes per ions enllaçats a la interfície entre dos medis amb diferent constant dielèctrica, en particular una membrana i un dissolvent. [3] Com es pot observar en la Figura 3.8.

Si un ió està situat entre un medi d'alta conductivitat dielèctrica, com pot ser l'aigua, i la interfície d'un medi amb baixa constant dielèctrica, com pot ser la membrana, l'ió indueix càrregues del seu mateix signe al medi de baixa constant dielèctrica. Això provoca una repulsió entre les dues fases ja que tots dos passen a tenir una constant dielèctrica semblant. Aquest fet provoca un canvi en l'energia lliure electrostàtica de l'ió al ser transferit des de la dissolució fins al porus, fet que provoca la seva exclusió. Al ser aquesta energia d'exclusió proporcional al quadrat de la càrrega de l'ió, tant els cations com els anions són rebutjats per igual del volum lliure de la membrana.

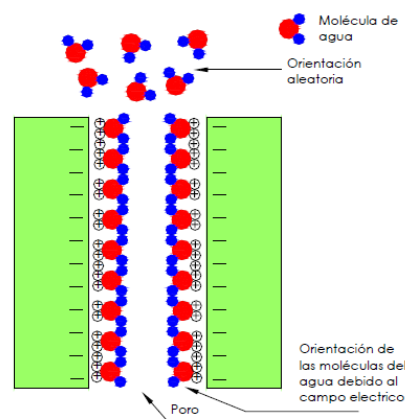




Figura 3.8: Esquema representatiu fenomen de l'exclusió dielèctrica. [12]

EL mecanisme de l'exclusió dielèctrica també exposa que l'aigua està influïda per un camp elèctric i això fa que disminueixi la seva constant dielèctrica, ja que el volum lliure adquireix propietats similars a les d'un dissolvent hidrofòbic. Forçar un ió a entrar al porus és energèticament desfavorable, per tant l'ió ha de desfer-se de l'aigua de solvatació.

### 3.5.4 Doble capa elèctrica

El desenvolupament de la doble capa elèctrica (DCE) és degut a l'existència d'un solut, la membrana, i una dissolució electrolítica. Els contra-ions presents en la dissolució són atrets per la superfície de la membrana, generant així una capa de contra-ions, d'un gruix inversament proporcional a la força iònica de la solució en contacte amb la membrana. El gruix de la DCE, també anomenat longitud de Debye s'expressa segons la següent equació, pertanyent al model de Debye-Hückel:

$$\lambda_D = \frac{K}{\sqrt{I_s}} = \frac{K}{\sqrt{\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2}} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

On:

$\lambda_D$ : longitud de Debye o gruix de la DCE [m]

K: constant de valor  $2,15 \cdot 10^{-10}$  [mol<sup>1/2</sup>/mol<sup>3/2</sup>]

$I_s$ : força iònica [mol/m<sup>3</sup>]

$c_i$ : concentració de l'ió 'i' de la sal dominant [mol/m<sup>3</sup>]

$z_i$ : càrrega de l'ió 'i' de la sal dominant

Com es pot veure a l'equació, el gruix de la DCE serà inversament proporcional a la força iònica i això condicionarà un major o menor rebuig de les espècies. En el cas que la força iònica sigui elevada, la qual cosa vol dir que aquesta té una concentració més elevada, la DCE serà més fina, deixant passar més ions tan positius com negatius, fet que provoca que el rebuig de tots dos disminueixi. En cas contrari, amb baixa força iònica és tindrà la situació contrària, amb un gruix de DCE més gran, un pas d'ions més reduït i un rebuig més alt, aquest comportament està esquematitzat en la Figura 3.9.

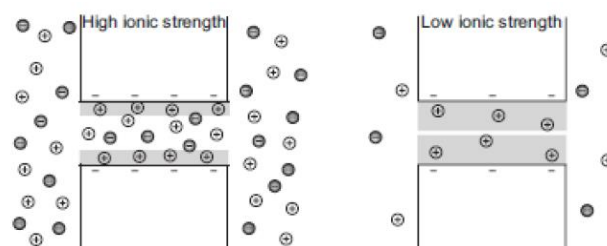
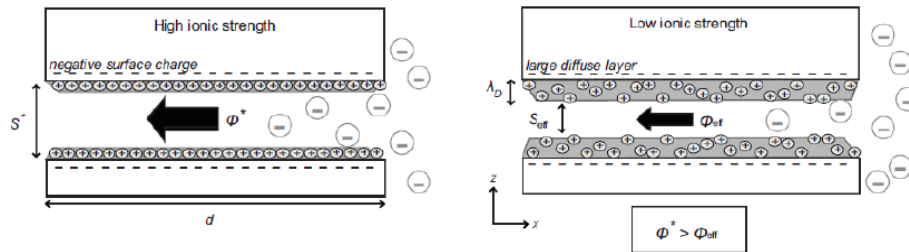


Figura 3.9: Esquema representatiu del fenomen de DCE. [13]

La DCE pot significar una part important de l'espai lliure i la seva composició pot ser altament asimètrica, degut a això es pot produir una exclusió dels co-ions i un augment de la concentració de contra-ions. Aquest fet provoca una reducció del flux a través de la membrana. En la *Figura 3.10* es pot observar la diferència en el flux que es tindrà amb una alta força iònica i una baixa força iònica.



*Figura 3.10: Esquema de l'efecte d'exclusió en anions. [9]*

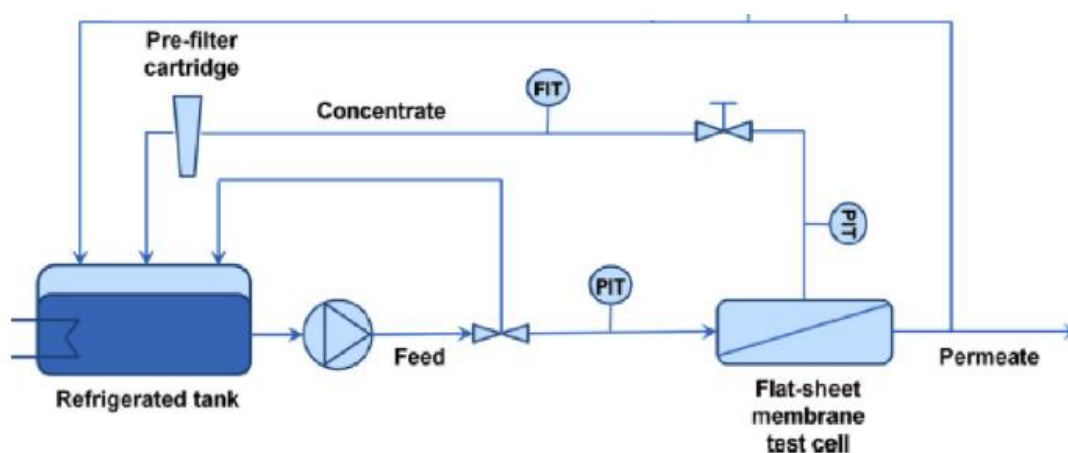
## 4. Metodologia experimental

Aquest treball està motivat per l'actual necessitat de recuperació i reutilització dels materials. Les AAM, com s'ha dit anteriorment, són un dels principals causants de la contaminació en les zones mineres, el que comporta la necessitat de sotmetre-les a un tractament d'aigües. Per altra banda, el seu contingut en metalls pesants i en terres rares converteix aquestes aigües en un recurs interessant per poder recuperar aquests elements, per a la seva posterior reutilització.

Els experiments presentats en aquest TFG s'han dut a terme en una planta a escala laboratori, amb un procés de NF en membrana plana. Les solucions que s'han utilitzat s'han preparat simulant les composicions típiques de les AAM, variant paràmetres com el pH, la quantitat de  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Al}^{3+}$  i utilitzant membranes diferents per així poder estudiar el rebuig de les espècies segons un ampli ventall de combinacions.

### 4.1. Planta de laboratori

Al laboratori es disposa d'una planta com la representada a la *Figura 4.1*, on es poden observar els diferents elements que la componen i el funcionament.



*Figura 4.1: Esquema de la planta [9]*

La planta està formada per diferents elements., La dissolució a tractar es manté en un tanc agitat amb refrigeració i capacitat de 30 L. Aquesta és impulsada per una bomba (Hydra Cell G-10, que es pot veure en la *Figura 4.2*) cap al circuit que conforma la planta. Els tubs que connecten el tanc amb la bomba són de PVC mentre que els tubs que uneixen la bomba i el mòdul de NF són d'acer inoxidable.



Figura 4.2: Bomba Hydra Cell G-10

La bomba impulsa la dissolució cap al mòdul de membrana, d'on surt en dos corrents: el permeat (que és la part de l'alimentació que a passat a través de la membrana) i el concentrat (que és el corrent que no ho ha fet). Finalment tots dos retornen al tanc per tal de mantenir la mateixa composició al llarg de tot l'experiment

Del corrent de permeat s'han agafat les mostres pertinents per posteriorment mesurar el seu pH amb un pH-metre Crison GLP 21 i la seva conductivitat i temperatura amb un conductímetre Crison GLP 31 EC.

El cabal subministrat i la pressió d'operació a la planta es poden regular amb una vàlvula de *by-pass* instal·lada a la sortida de la bomba i amb una vàlvula d'agulla situada al corrent de permeat (Figura 4.3). Al corrent de rebuig, després de la vàlvula d'agulla es troba un cabalímetre i un filtre de cartutx que reté qualsevol impuresa que hi pugui haver inicialment a la dissolució. Una vegada que la solució surt del filtre, retorna al tanc.

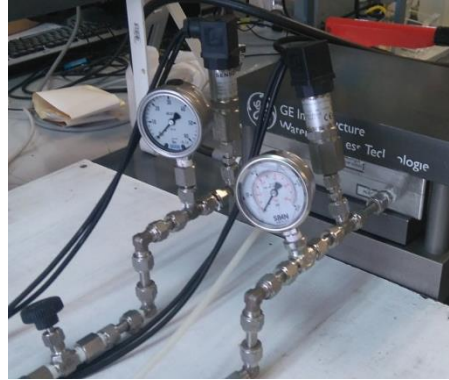


Figura 4.3: Vòlvula

d'agulla. [9]

by-pass i vòlvula

Per mesurar la pressió i el cabal la planta disposa de dos manòmetres, a l'entrada i a la sortida del mòdul de membrana, i un cabalímetre entre la vàlvula d'agulla i el filtre.



*Figura 4.4: Manòmetres a l'entrada i sortida del mòdul.*

Aquests sensors estan connectats a l'ordinador que amb la implementació del software Labview permet emmagatzemar i tractar els valors obtinguts pels sensors.

## 4.2. Procés experimental

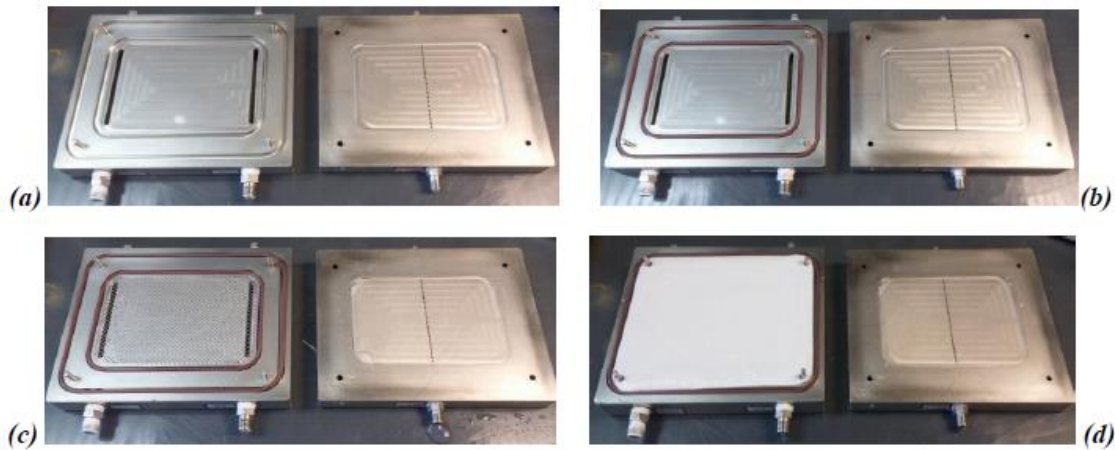
En aquest apartat s'exposarà el procés que s'ha seguit per dur a terme els experiments. Cada un d'aquests consta de diversos passos, des de la posada a punt de la planta fins a la neteja, passant per tot el procés experimental.

- **Preparació de la membrana:**

El primer pas a seguir és la preparació de la membrana. Cal retallar la porció de membrana que es vol, de la mida i la forma adient pel mòdul. En aquest cas ha de tenir una superfície de  $140 \text{ cm}^2$ . Aquesta s'ha de submergir en aigua Mili-Q durant 24 hores per tal d'eliminar tots els productes que porta per la seva conservació.

- **Preparació del mòdul i la planta**

Primerament s'ha de procedir al muntatge del mòdul de NF. Per començar s'han de separar les dues parts d'aquest, fetes d'acer massís. Després s'han de posar els dos separadors o "spacers", un en la banda de l'entrada de l'alimentació i l'altra en la de la sortida del permeat. La seva funció és distribuir correctament tot el flux dins del mòdul per tal d'augmentar la turbulència i millorar la transferència de matèria. D'aquesta forma es pretén evitar l'acumulació de solut en parts concretes de la membrana i reduir el fenomen de concentració per polarització. Seguidament s'han de col·locar les juntes, que permeten una correcta subjecció del mòdul i finalment la membrana. En la figura 4.5 s'esquematitza el procés a seguir. La primera imatge mostra el mòdul obert, on seguidament s'introdueixen les juntes, després els separadors i finalment la membrana.



*Figura 4.5: Procés muntatge mòdul.- a) mòdul obert b) col·locació de les juntes c) col·locació dels separadors d) col·locació de la membrana [9]*

Un cop finalitzada la col·locació de la membrana es procedeix a la connexió del mòdul amb la resta de la planta. En la *Figura 4.6* s'observa quines són aquestes connexions.



*Figura 4.6: Vista frontal del mòdul amb connexions a la planta. [3]*

Una vegada connectat el mòdul a la planta cal pressuritzar-lo. Per dur-ho a terme s'utilitza una petita bomba manual, que es pot veure a la *Figura 4.7*, que permet portar el mòdul fins a 40 bars. La pressió es pot controlar amb un manòmetre situat a la part lateral.



Figura 4.7: Bomba manual.[9]

Amb el mòdul ja connectat cal, per últim, col·locar el filtre en espiral ja esmentat anteriorment, al final de la línia del concentrat. Aquest s'ha de treure cada vegada que no s'utilitza i guardarlo en les condicions adients per evitar la proliferació de microorganismes.

- **Pressurització de la membrana:**

Prèviament a l'explicació d'aquest apartat és necessari introduir dos conceptes previs que serviran per fixar els paràmetres de pressió i cabal.

1. Pressió transmembrana ( *TMP-Transmembrane Pressure*), es pot calcular seguint la següent equació:

$$TMP = \frac{P_{alimentació} - P_{concentrat}}{2} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

On:

$P_{alimentació}$ : Pressió a l'entrada del mòdul de l'alimentació [bar]

$P_{concentrat}$ : Pressió a la sortida del mòdul del concentrat [bar]

$P_{permeat}$ : Pressió a la sortida del mòdul del permeat [bar]

Aquest valor es podrà obtenir com a la mitjana de pressions obtingudes pels dos manòmetres situats a l'entrada i sortida del mòdul.

La pressió del permeat no influeix, ja que són valors de pressions relatives i el tub del permeat té sortida a l'atmosfera i per tant és zero.

2. Velocitat de flux transmembrana (*v<sub>cf</sub>- velocitat de cross-flow*), es pot calcular amb la següent equació:

$$v_{cf} = \frac{Q}{w \cdot t} \quad (\text{Eq. 4.2})$$



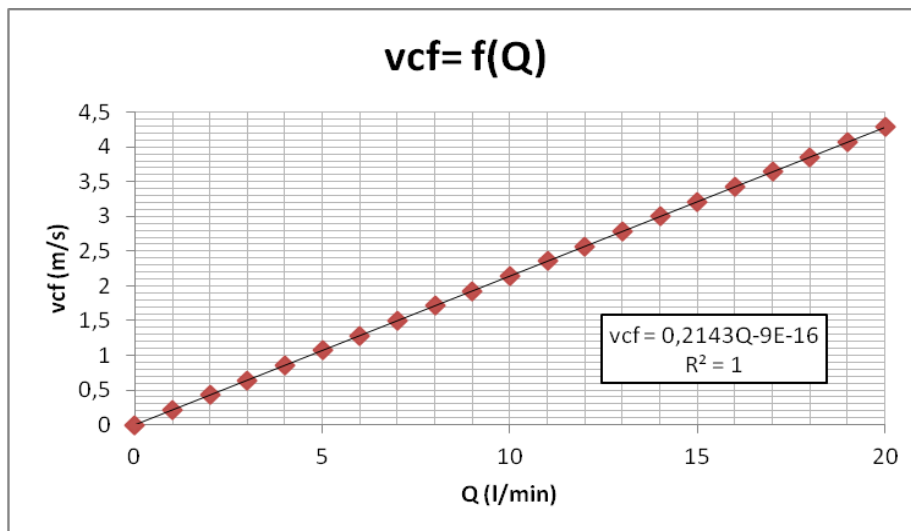
On:

Q: cabal [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]

w: amplada de la plataforma de flux [m]

t: alçada del conjunt format per els separadors i la membrana [m]

Les dimensions de la membrana vénen donades per les especificacions tècniques del mòdul, es té  $w=3,75$  polzades i  $t=0,034$  polzades. Amb aquestes dades i les correlacions necessàries es troba la correlació entre el cabal i la vcf, que es mostra en la *Figura 4.8*.



*Figura 4.8: Correlació entre vcf i Q*

Per a la pressurització de la membrana adequada és necessari passar aigua desionitzada a TMP i vcf màxims, on aquests valors són 22 bar i 1 m/s, respectivament. Per tenir aquesta velocitat serà necessari un cabal de 5 l/min, valor extret de la correlació mostrada a la *Figura 4.8*.

Un cop definits els paràmetres d'operació es pot iniciar la presa de mostres. El procediment consisteix en la presa de 30 mL de permeat cada 15 minuts, menys en la primera mostra, que s'agafa a la mitja hora de l'inici. D'aquestes mostres s'anota el pH, la temperatura i el pes. Anteriorment s'ha d'agafar el pes dels vials per així calcular la diferència de massa i, amb la densitat de l'aigua, calcular el volum exacte del permeat agafat. Aquest procediment cal fer-ho durant 120 minuts.

- **Preparació de la dissolució**

S'ha treballat amb dissolucions amb una concentració fixada de calci, zinc, coure, lantani, praseodimi, neodimi, samari, disprosi i iterbi. S'ha anat variant el contingut en ferro o alumini i



també el pH, el que comporta una variació en el contingut de sulfats, ja que per baixar el pH s'utilitzarà àcid sulfúric. Aquests elements s'han afegit a la dissolució en forma de sal, en la Taula 4.1 s'especifica quines han sigut les sals utilitzades.

Element	Sal
Alumini	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Calci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Zinc	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Coure	$\text{CuSO}_4$
Lantani	$\text{La}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Praseodimi	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Neodini	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Samari	$\text{SmCl}_3$
Disprosi	$\text{Dy}_2\text{O}_3$
Iterbi	$\text{Yb}_2\text{O}_3$

Taula 4.1: Sals utilitzades a l'experiment.

Es prepararà una dissolució de 27 L i per saber les masses necessàries a pesar de cada sal s'aplicarà la següent equació:

$$m_{\text{sal}} = \frac{PM_{\text{sal}} \cdot v \cdot c}{p} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

On:

$m_{\text{sal}}$ : massa de la sal a afegir. [kg]

$PM_{\text{sal}}$ : pes molecular de la sal. [kg/mol]

V: volum de la dissolució final. [ $\text{m}^3$ ]

C: concentració desitjada. [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]

P: puresa de la sal.

Una vegada es tenen les quantitats necessàries es procedirà a fer la dissolució. Per una banda es prepararan les terres rares (La, Pr, Nd, Sm, Dy, Yb), que necessiten ser dissoltes en àcid

sulfúric i per altra banda les espècies restants (Al, Ca, Zn, Cu, Fe), que poden dissoldre's en aigua ja que es presenten en forma de sals solubles en aigua.

Una vegada s'aconsegueixi que totes les espècies es dissolguin es podran barrejar i arribar al volum desitjat, 27 L.

- **Pressurització de la membrana amb la dissolució**

Prèviament a l'experiment cal pressuritzar la membrana amb la dissolució experimental, on el procediment és el mateix que en la pressurització amb aigua desionitzada. Els valors de la TMP i la vcf seran 22 bar i 1 m/s, com en l'altre cas.

Al acabar cal deixar refredar la dissolució fins a 14 °C, per tal d'evitar que durant l'experiment s'assoleixin temperatures massa elevades.

- **Experiment**

El procés experimental és similar al de pressurització. S'han d'agafar mostres de permeat cada cert període de temps. En aquest cas es mantindrà una vcf constant, a 0,7 m/s, el que equival a 3,46 L/min. La pressió s'ha d'anar variant en cada mostra, començant per un valor entre 2 i 6 bar, que és proper a la pressió osmòtica de la dissolució, i acabant en una pressió entre 16 i 18 bar.

S'agafen mostres de 30 mL en vials prèviament tarats. Seguidament es pesaran per així poder calcular el volum de la mostra més exactament i es mesurarà el pH i la conductivitat.

Amb les dades de conductivitat es pot calcular el rebuig de la dissolució de cada mostra seguint l'equació següent:

$$R = \frac{C_{feed} - C_{permeat}}{C_{feed}} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

On:

- $C_{feed}$ : conductivitat de l'alimentació. [mS/cm]
- $C_{permeat}$ : conductivitat del permeat. [mS/cm]
- R: rebuig aproximat.

El valor obtingut del rebuig serà aproximat, ja que no es té en compte la diferència de rebuig entre les espècies presents a la dissolució. Per fer una mesura més acurada les mostres s'analitzaran amb un ICP.

Per altra banda, també s'obté el rebuig de protons amb l'equació 4.4 a partir dels valors mesurats amb el pH-metre.

Un altre paràmetre que es calcularà serà la permeabilitat de la membrana a la dissolució. Per això, prèviament és necessari introduir el concepte de pressió osmòtica. Es pot definir com aquella pressió que es necessita aplicar per tal de detenir el flux de dissolvent a través d'una membrana semipermeable. El seu valor es pot calcular segons l'equació de Van't Hoff :

$$\pi = c \cdot R \cdot T \quad (\text{Eq. 4.5})$$

On:

$\pi$ : pressió osmòtica [bar]

c: concentració de l'espècie [mol/L]

R: constant de la llei dels gasos ideals [ $8,314 \cdot 10^{-2}$  bar·L/ mol·K]

T: temperatura [K]

A partir de la diferència de pressió en el mòdul (TMP) i de la diferència de pressió osmòtica, es podrà calcular la permeabilitat de la membrana a la solució segons:

$$k_{dis} = \frac{J}{\Delta P - \Delta \pi} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

On:

$k_{dis}$ : permeabilitat de la membrana a la dissolució [ $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{s})$ ]

J: flux de permeat [ $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]

$\Delta P$ : diferència de pressió [bar]

$\Delta \pi$ : diferència de pressió osmòtica [bar]

- **Neteja de la membrana**

En finalitzar l'experiment cal fer una neteja amb aigua desionitzada per aconseguir eliminar les possibles impureses incrustades a la membrana.

Per això es fa un primer rentat durant 30 minuts a una TMP de 10 bar i una vcf d'1 m/s. Després es fa un canvi d'aigua desionitzada i es torna a fer una altra neteja, en aquest cas durant 90 minuts a una vcf d'1 m/s i una TMP de 22 bar, menys en l'última mostra que es baixa a 10 bar.

Durant la durada d'aquestes neteges s'agafen mostres cada 15 minuts per mesurar les variacions de conductivitat i pH, per així poder calcular si la permeabilitat de la membrana torna a ser la mateixa que inicialment.

Si després d'aquestes dues neteges no s'aconsegueix que la permeabilitat sigui igual que la inicial es procedirà a fer una tercera neteja, en les mateixes condicions que la segona.

Un cop finalitzades les neteges la membrana està preparada per poder tornar-la a utilitzar.

- **Càlculs experimentals**

En aquest apartat es definiran els paràmetres utilitzats per caracteritzar els experiments.

- Flux volumètric transmembrana ( $J_v$ ), cabal generat de permeat per unitat de temps i superfície [ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$ ]. Es defineix amb la següent equació:

$$J_v = \frac{Q_p}{A_{ef}} = \frac{v_p}{t_p A_{ef}} = \frac{\frac{m_p}{\rho}}{t_p A_{ef}} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

On:

$Q_p$ : Cabal de permeat [ $\text{m}^3/\text{s}$ ].

$A_{ef}$ : Àrea eficaç de la membrana [ $\text{m}^2$ ].

$V_p$ : Volum de permeat obtingut [ $\text{m}^3$ ].

$t_p$ : Temps que es triga en obtenir el permeat [s].

$m_p$ : Massa de permeat obtinguda [kg].

$\rho$ : Densitat [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

- Permeabilitat de la membrana ( $K_w$ ), facilitat que té la dissolució per fluir a través de la membrana [ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{sbar}$ ]. Es defineix amb la següent equació:

$$K_w = \frac{J_w}{TMP} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

On  $J_v$  i  $TMP$  són paràmetres definits anteriorment.

### 4.3. Membranes de NF utilitzades

En aquests experiments s'han utilitzat dos tipus de membranes diferents, per tal de poder analitzar el seu comportament envers diferents dissolucions i poder fer una comparativa entre les dues.

El comportament de les membranes es basa tant en el rebuig que presenten a les diferents espècies com en el seu comportament hidràulic. Aquests dos paràmetres dependran de les diferents composicions de cada membrana.

#### 4.3.1 Membrana NF-270

Aquesta membrana pertany a l'empresa Dow Chemical. Com la resta de membranes NF està composta per 3 capes polimèriques ben diferenciades. En la següent figura es mostra un esquema de la distribució d'aquestes capes.

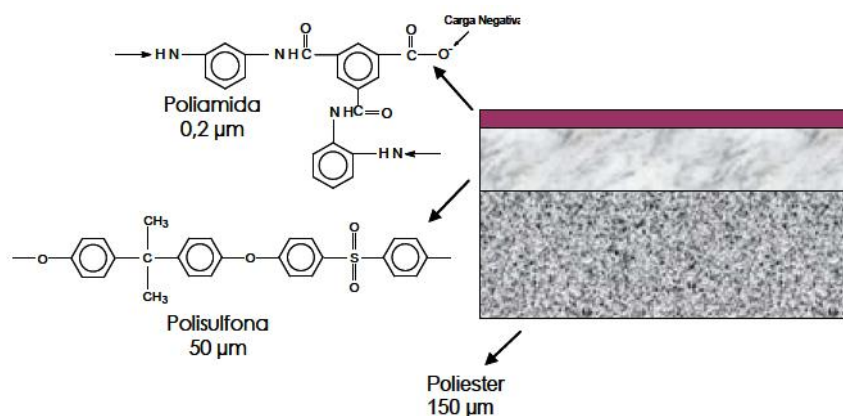


Figura 4.9: Esquema de l'estructura d'una membrana de NF. [14]

El gruix de les capes són uns valors aproximats, ja que el fabricant no aporta més informació sobre aquestes.

En els estudis de la composició d'aquest tipus de membrana fets per Sotto (2008), s'especifica que la capa activa composta per poliamida és, en concret, polipiperazina-amida i que la part intermèdia és poli (èter arilensulfona).

Els límits d'operació vénen especificats pel fabricant i són els següents:

<b>Operating Limits</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Membrane Type</li> <li>• Maximum Operating Temperature</li> <li>• Maximum Operating Pressure</li> <li>• Maximum Pressure Drop</li> <li>• pH Range, Continuous Operation<sup>a</sup></li> <li>• pH Range, Short-Term Cleaning (30 min.)<sup>b</sup></li> <li>• Maximum Feed Flow</li> <li>• Maximum Feed Silt Density Index</li> <li>• Free Chlorine Tolerance<sup>c</sup></li> </ul>	Polypiperazine Thin-Film Composite 113°F (45°C) 600 psig (41 bar) 15 psig (1.0 bar) 3 - 10 1 - 12 70 gpm (15.9 m <sup>3</sup> /hr) SDI 5 <0.1 ppm
	<sup>a</sup> Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C). <sup>b</sup> Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-23010. <sup>c</sup> Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, DOW FILMTEC recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010 for more information.	

Figura 4.10: Límits d'operació de la membrana NF-270. Proporcionats pel fabricant.

En els experiments es treballarà a pHs menors dels que especifica el fabricant.

### 4.3.2 Membrana Hydracore 70pHT

Aquesta membrana té una composició similar a la membrana NF-270, amb 3 capes diferenciades. L'única informació proporcionada pel fabricant és que la capa intermèdia és una poli ètersulfona sulfonada.

Els límits d'operació vénen especificats pel fabricant i són els següents:

<b>Application Data</b>	Maximum Applied Pressure: Maximum Continuous Chlorine Concentration <sup>2</sup> : Maximum Chlorine Concentration for Cleaning <sup>2</sup> : Maximum Operating Temperature: Operating pH Range: Cleaning pH Range: Maximum Pressure Drop for a vessel	600 psig ( bar) 10 PPM 100 PPM 158°F (70 °C) 1 - 13.5 1 - 13.5 60 psi (4 bar)
-------------------------	--	---

Figura 4.11: Límits d'operació de la membrana 70pHT, proporcionats pel fabricant.

En aquest cas el pH no comporta cap problema perquè el límit d'operació arriba al valor en el que es treballarà.

## 4.4. Tècniques d'anàlisi de membranes

L'anàlisi de les membranes, feta per saber quina és la seva composició exacta i per poder comparar-les entre elles, s'ha dut a terme amb dues tècniques analítiques: l'espectroscòpia infraroja amb transformada de Fourier (FTIR) i la microscòpia de força atòmica (AFM).

### 4.4.1 Espectroscòpia infraroja amb transformada de Fourier (FTIR)

L'espectroscòpia infraroja es basa en la interacció de la radiació infraroja amb la mostra. Aquesta tècnica aporta informació relacionada amb les vibracions característiques de cada grup funcional. Una vegada es saben els grups funcionals que componen la membrana es pot saber quina és la composició d'aquesta.[14]

Aquesta tècnica es basa en analitzar l'espectre d'absorció de la mostra resultant de sotmetre'l a radiació infraroja. La quantitat de radiació absorbida es mesura amb el percentatge de transmissió i, tenint en compte que cada molècula o grup funcional té unes longituds d'ona característiques, a partir de l'espectre obtingut es podran identificar els grups funcionals.

Dintre d'aquests tipus d'espectroscòpia existeixen dos mètodes d'obtenir els espectres: per reflectància difusa i per reflectància total atenuada (ATR). En el nostre cas s'ha utilitzat un FTIR-4100 ATR. En la següent figura es mostra l'aparell utilitzat.



Figura 4.12: FTIR-4100 ATR utilitzat per l'anàlisi de membranes.

### 4.4.2 Microscòpia de força atòmica (AFM)

El principi de funcionament d'aquesta tècnica consisteix en l'escombrat de la superfície d'una mostra mitjançant un sensor de forces. El sensor està format per un conjunt palanca-punta que rastreja tota la superfície a estudiar. El camp de forces d'interacció actua entre la

superfície i la punta, el que provoca desviacions en la seva posició. Aquestes desviacions són detectades mitjançant un sistema òptic.[14]

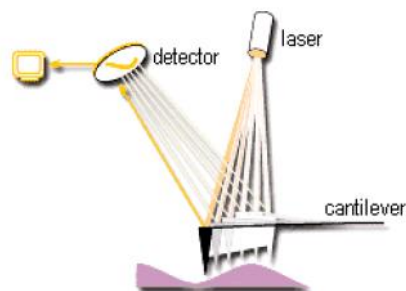


Figura 4.13: Esquema del funcionament d'un AFM.[14]

Aquesta tècnica permet obtenir la topografia de les membranes i veure, entre altres paràmetres, la seva rugositat. S'utilitzarà per poder comparar la topografia de membranes sense utilitzar i membranes ja utilitzades.

Aquest aparell mecano-òptic té una alta sensibilitat, de l'ordre de piconewtons.[14]

L'equip que s'ha utilitzat es un Multimode AFM Veeco dinanoscope.

## 4.5. Disseny d'experiments

S'han dissenyat diversos experiments amb l'objectiu d'estudiar el rebuig de diferents espècies variant: la membrana de NF, el pH de la dissolució o la quantitat d'alumini o ferro dissolta.

Les concentracions en la dissolució inicial són les que es mostren en la taula següent:

Component	Concentració	Unitats
Alumini	12	mM
Calci	0,6	mM
Zinc	0,6	mM
Coure	0,6	mM
Lantani	10	ppm
Praseodimi	10	ppm
Neodimi	10	ppm
Samari	10	ppm
Disprosi	10	ppm



Iterbi	10	ppm
--------	----	-----

Taula 4.2: Composició de la dissolució.

Aquestes seran les concentracions de partida de l'experiment i s'estudiarà l'efecte en el rebuig al variar cadascuna de les variables esmentades.

S'ha estudiat el comportament de dues membranes: NF-270 i Hydracore 7470pHT i l'efecte de la variació del pH i de la concentració de ferro i alumini.

Per la membrana NF-270 a partir d'un pH de 1 s'ha anat augmentant la concentració de ferro des de 500 ppm fins a 2125 ppm, tot utilitzant la mateixa membrana. Els detalls es poden veure en la següent taula:

Experiments			
nº	Membrana	pH	[Fe3+] (ppm)
1	NF-270	1	-
2	NF-270	1	500
3	NF-270	1	1500
4	NF-270	1	2125

Taula 4.3: Planificació experiments.

Per la membrana Hydracore 70 pHT, a partir d'una dissolució a pH 1,5 amb les concentracions de les espècies de la dissolució de mostra, s'ha reduït el pH a 1 i s'ha anat augmentant la concentració d'alumini de 323 ppm (12 mM) a 2200 ppm. Després d'arribar a una concentració de 1000 ppm la membrana s'ha reemplaçat a causa de l'embrutiment de la mateixa. A la taula següent es poden veure els diferents experiments realitzats:

Experiments			
nº	Membrana	pH	[Al3+] (ppm)
5	Hydracore	1,5	323,37
6	Hydracore	1	323,37
7	Hydracore	1	1000
8	Hydracore	1	1800
9	Hydracore	1	2200

Taula 4.4: Planificació experiments.

Amb aquests experiments, es pretén comparar dintre de cada grup d'experiments, l'efecte sobre el rebuig en augmentar la concentració dels ions trivalents. A més a més es compararan els dos experiments que s'han realitzat a les mateixes condicions, que corresponen a la dissolució inicial a pH=1 (experiments 1 i 6).

## 4.6. Anàlisi de les mostres

Un cop recollides les mostres de permeat s'han analitzat per determinar quina és la concentració de les espècies d'interès.

Els elements a analitzar han estat l'alumini, ferro, calci, coure, zinc, sofre, hidrogen i les terres rares presents en la dissolució lantani, praseodimi, neodimi, samari, disprosi i iterbi.

Les mostres han estat analitzades externament per l'Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA) mitjançant un ICP. Per altra banda la concentració de protons s'ha analitzat amb un pH-metre.

### 4.6.1 ICP

Aquesta tècnica analítica pertany als mètodes espectroscòpics d'emissió atòmica. És una tècnica d'anàlisi capaç de determinar i quantificar la majoria d'espècies de la taula periòdica de forma simultània i en un rang lineal.

Aquest mètode es basa en l'excitació dels àtoms per tal que aquests emetin radiació. Cada element emet a una diferent longitud d'ona, el que permet diferenciar-los.

L'ICP, en concret, és l'espectroscòpia d'emissió atòmica de plasma acoblat inductivament. L'objectiu d'aquest mètode és arribar a temperatures molt elevades per així poder provocar l'excitació dels àtoms, això s'aconsegueix amb la ionització d'un gas, d'argó concretament. La ionització es produeix mitjançant una guspira, seguidament els ions produïts interaccionen amb el camp magnètic existent i creat per una bobina el que provoca que aquests es moguin en trajectòries circulars, la resistència que oposen els ions i els electrons a aquest moviment és el que produeix l'escalfament. [15]

Finalment s'obtenen els resultats analitzant les longituds d'ona i la intensitat a la qual s'ha emès radiació.

## 5. Anàlisi dels resultats

A continuació s'han analitzat els resultats obtinguts després de l'anàlisi de les mostres amb els mètodes ja mencionats anteriorment.

Es mostren els resultats obtinguts en dos gràfics per cada experiment. Tots dos mostren el rebuig de les espècies enfront del flux transmembrana. En el primer gràfic es representa el rebuig dels metalls no lantànids, el sofre i l'hidrogen, mentre que en el segon el de les terres rares.

Aquests gràfics es comentaran i posteriorment es farà una comparativa entre ells.

### 5.1. Experiments amb NF-270

Amb aquesta membrana s'han dut a terme 4 experiments, tots amb la dissolució explicada a l'apartat 4.5, mantenint el pH a 1 i variant la concentració de ferro. Inicialment es té una dissolució sense  $\text{Fe}^{3+}$ , i seguidament s'afegeix la quantitat necessària per tenir: 500, 1500 i 2125 ppm del metall.

Seguidament s'especificaran i compararan els resultats obtinguts en aquests experiments.

#### 5.1.1 Experiment a pH=1 sense ferro

En aquest experiment s'han analitzat les mostres del permeat obtingut amb la filtració de la dissolució base, sense afegir cap altre metall i amb un pH de 1. En els següents gràfics (*Figura 5.1* i *Figura 5.2*) es mostraran els rebutjos obtinguts per les diferents espècies. En el primer es veuen els rebutjos obtinguts per alumini, calci, coure, zinc, sofre i hidrogen i en el segon gràfic es mostren els de les terres rares presents en la dissolució.

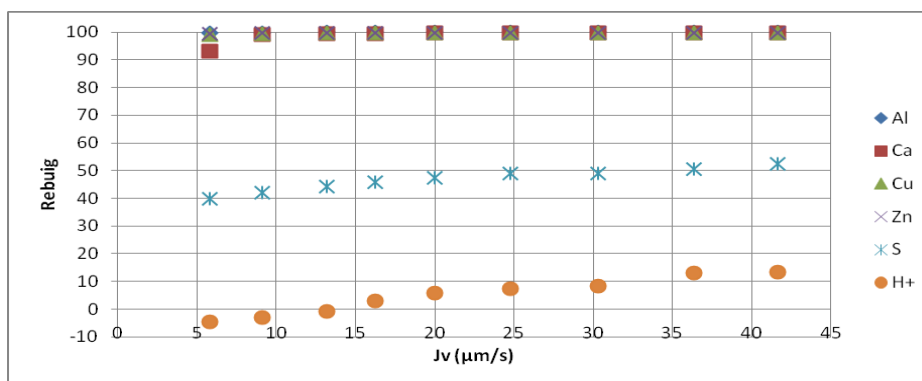
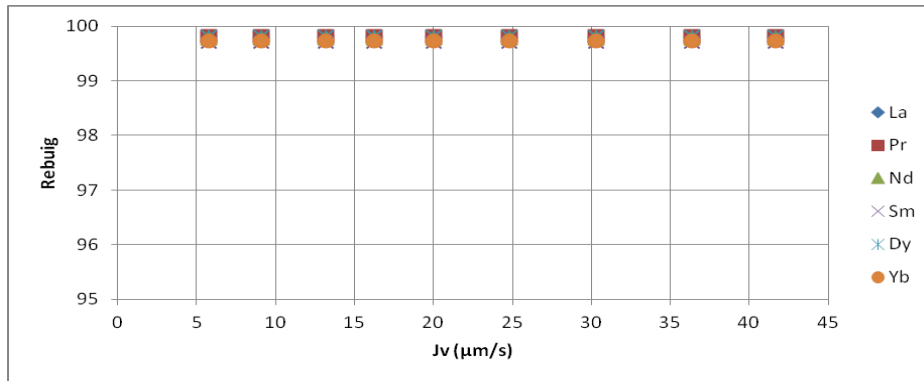


Figura 5.1: Rebuig amb NF-270 sense  $[\text{Fe}^{3+}]$ .



*Figura 5.2: Rebuig terres rares amb NF-270 sense  $[\text{Fe}^{3+}]$ .*

Amb aquesta membrana s'obtenen uns valors de rebuig molt alts. En el cas dels metalls, tant els lantànids com la resta, s'obtenen rebutjos de més del 99% (exceptuant el calci a baixos fluxos, per al que s'obté tanmateix rebutjos  $>90\%$  en augmentar el flux). En concret tot els lantànids presenten un rebuig major que 99,5%.

Per altra banda s'observa un rebuig de sofre entre el 40 i 60%. Aquest, a un valor de pH de 1, està present en la dissolució com a hidrogensulfat ( $\text{HSO}_4^-$ ). Aquest valor de rebuig més baix és a causa del fet que la dissolució està a un pH inferior al IEP de la membrana ( $\text{IEP}=3$ ), el que vol dir que la membrana estarà carregada positivament i aquest fet provocarà un rebuig més alt dels ions carregats positivament i permetrà el pas dels ions amb càrrega negativa. Un altre factor que pot influir en un baix rebuig de sulfat pot ser que la major part del sulfat total es troba com hidrogensulfat, com es pot observar en la *Figura 5.3*. El sulfat serà rebutjat en gran mesura mentre que l'hidrogensulfat travessa la membrana fàcilment.

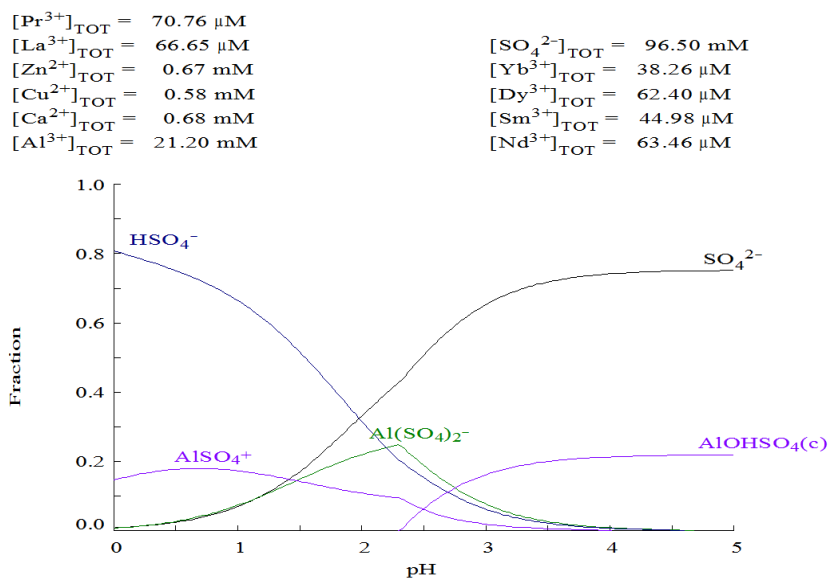


Figura 5.3: Diagrama de fracció del sulfat en les condicions de l'experiment 1.

Per últim s'observa un rebuig de protons molt baix, fins i tot negatiu per fluxos transmembrana petits, el que significa que la membrana els deixa passar en gran quantitat. Això és degut al principi d'electroneutralitat, que manté que el pas dels ions per la membrana ha de ser proporcional estequiomètricament.

La permeabilitat de la membrana a la dissolució té un valor de  $2,99 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ .

### 5.1.2 Experiment a pH=1 i 500 ppm de ferro

Mateixes condicions que en l'experiment 1 amb la variació de la concentració de ferro, que és de 500ppm.

Els següents gràfics (Figura 5.4 i Figura 5.5) mostren el rebuig de les diferents espècies enfront del flux transmembrana.

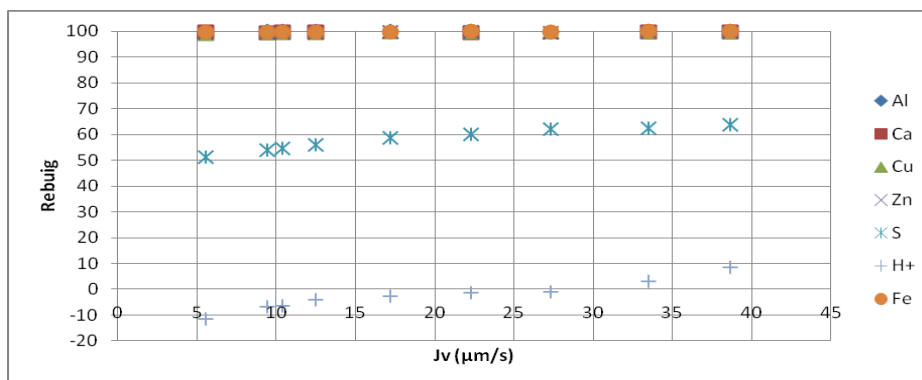


Figura 5.4: Rebuig amb NF270 i  $[\text{Fe}^{3+}] = 500 \text{ ppm}$ .

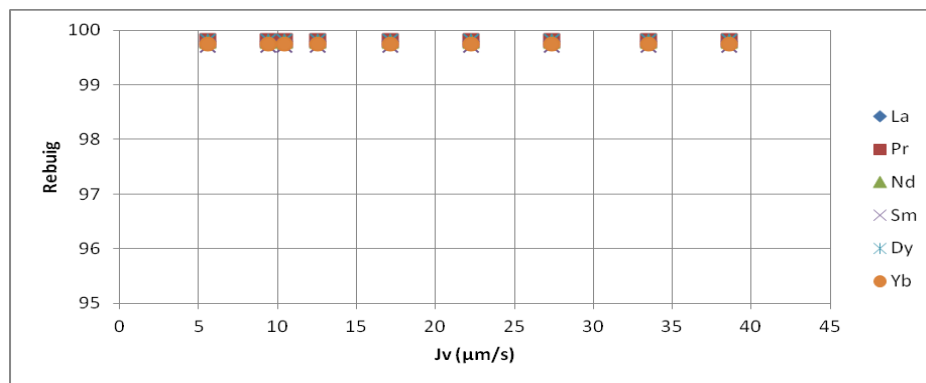


Figura 5.5: Rebuig de terres rares amb NF270 i  $[Fe^{3+}] = 500 \text{ ppm}$ .

En aquest experiment s'obtenen valors similars als del primer rebuig de metalls de més del 99%, rebuig de sofre entre 50 i 65% i rebuig de protons baix, a vegades negatiu.

El ferro, que és el punt diferencial amb l'apartat anterior, obté un rebuig de més del 99,7%.

El rebuig del sofre es pot explicar, com en el punt anterior, observant el diagrama de fracció de la Figura 5.6.

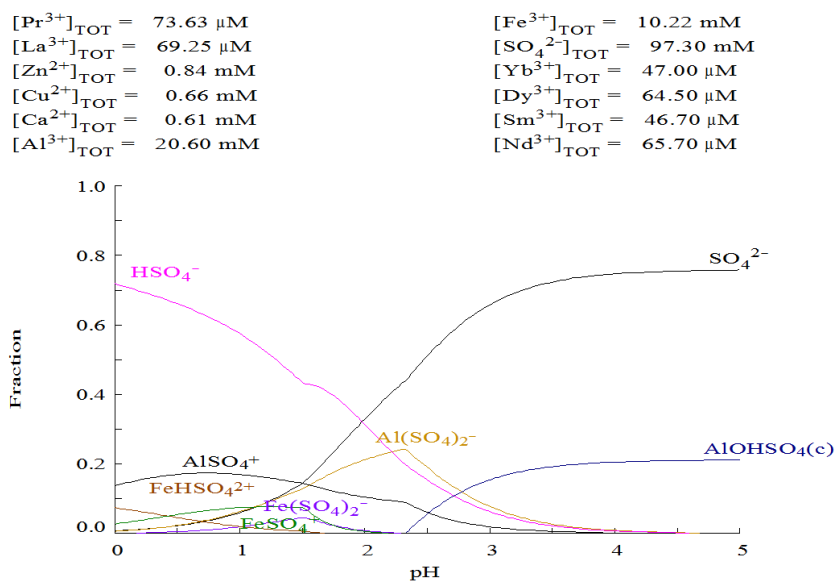
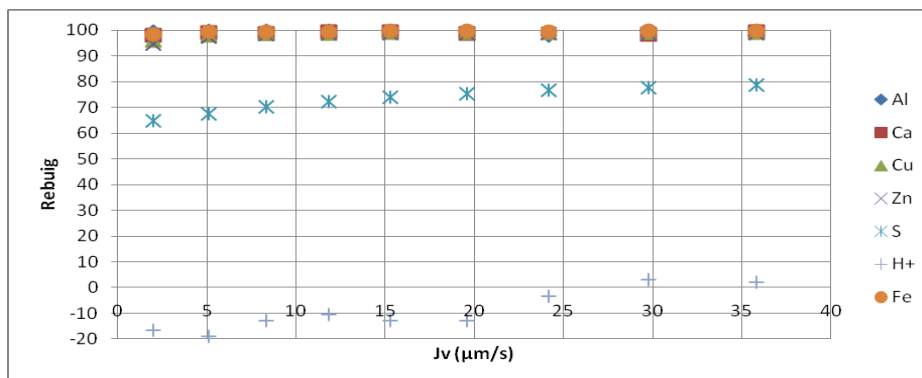


Figura 5.6: Diagrama de fracció del sulfat en les condicions de l'experiment 2.

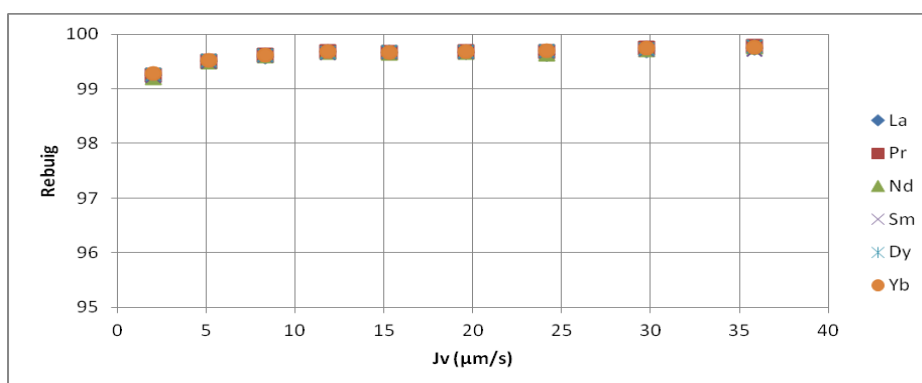
La permeabilitat de la membrana a la dissolució té un valor de  $2,88 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ . Es pot veure que la permeabilitat disminueix degut a un augment del valor de la pressió osmòtica de l'alimentació que es produeix a l'afegir ferro a la dissolució.

### 5.1.3 Experiment pH=1 i 1500 ppm de ferro

Mateixes condicions que en els experiments anteriors amb variació de la quantitat de ferro, que és de 1500ppm. Resultats mostrats en la *Figura 5.7* i la *Figura 5.8*:



*Figura 5.7: Rebuig amb NF270 i  $[Fe^{3+}] = 1500ppm$ .*



*Figura 5.8: Rebuig de terres rares amb NF270 i  $[Fe^{3+}] = 1500ppm$ .*

En aquest cas els rebutjos dels metalls són elevats, com en els anteriors experiments.

En el cas dels lantànids s'observa que per als fluxos transmembrana més baixos s'obtenen valors de rebutj lleugerament més petits que en l'experiment anterior, tot i que en tot moment superen el 99%.

Per altra banda per metalls no lantànids s'obtenen rebutjos de més del 95% en tots els casos, que a l'augmentar la pressió arriben fins al 98%.

El rebutj del sofre també segueix la mateixa forma que en els experiments anteriors. El seu diagrama de fracció es pot veure en la *Figura 5.9*.

I per últim s'observa que el rebutj d'hidrogen segueix la mateixa tendència que en els experiments anteriors.

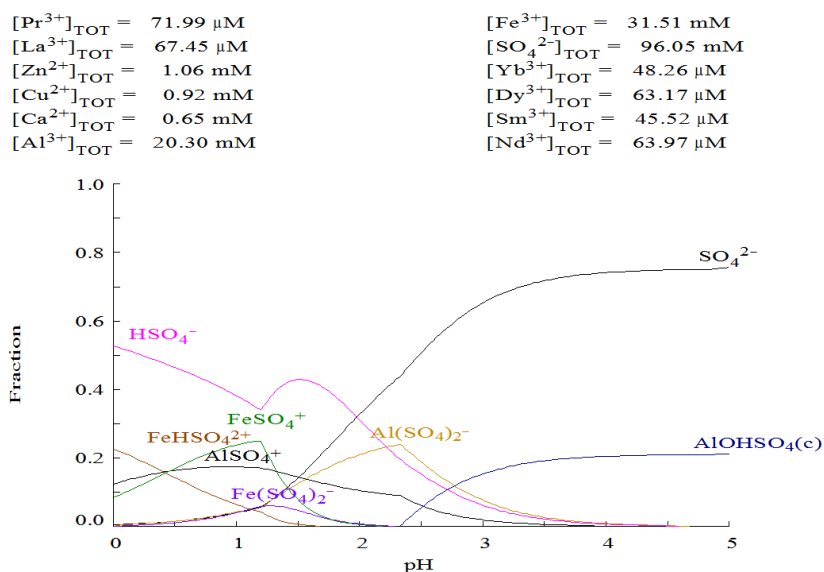


Figura 5.9: Diagrama de fracció del sulfat en les condicions de l'experiment 3.

La permeabilitat de la membrana continua disminuint degut a l'augment de ferro a la solució. En aquest cas la permeabilitat té un valor de  $2,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ .

#### 5.1.4 Experiment a pH=1 i 2125 ppm ferro

Mateixes condicions que en els experiments anteriors amb variació de la quantitat de ferro, concentració de 2125 ppm. Resultats mostrats en els gràfics mostrats a la Figura 5.10 i a la Figura 5.11.

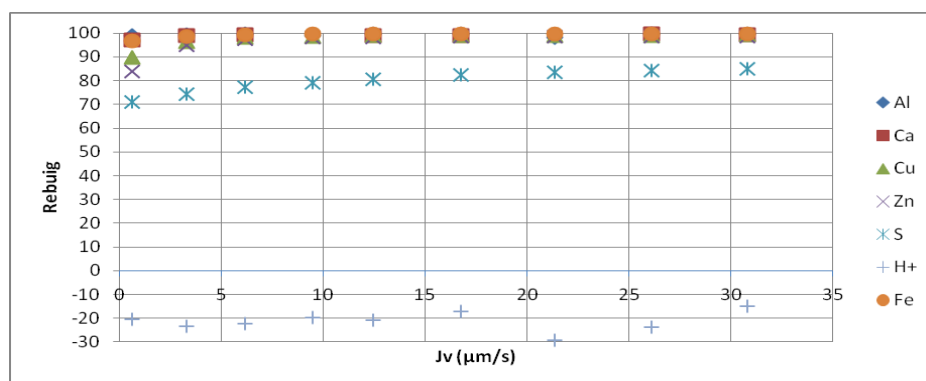


Figura 5.10: Rebuig amb NF270 i  $[\text{Fe}^{3+}] = 2125 \text{ ppm}$ .



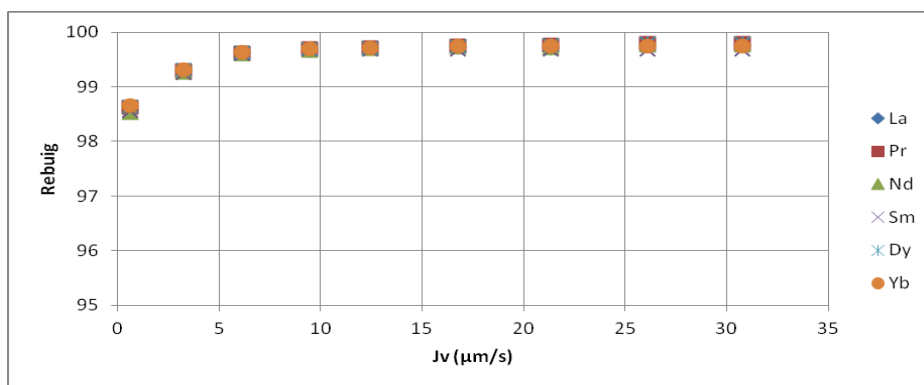


Figura 5.11: Rebuig de terres rares amb NF270 i  $[\text{Fe}^{3+}] = 2125 \text{ ppm}$ .

En aquest cas es segueix la mateixa tendència que en les anteriors, tot i que es veu una baixada en els rebutjos de totes les espècies metàl·liques per a fluxos transmembrana petits.

Tot i així, tots els metalls, exceptuant el Zinc, arriben al 99% de rebuig per fluxos transmembrana majors de 26,08  $\mu\text{m/s}$ , en el cas del Zinc arriba al 98%.

En el cas del sofre es repeteix la mateixa tendència observada anteriorment, però en aquest cas assolint valors de rebuig més elevats, fins al 85%. Aquest augment ve provocat per la formació de complexos amb el ferro, com es pot veure en la Figura 5.12.

Per altra banda els protons presenten en tot moment rebutjos negatius sense seguir cap tendència definida.

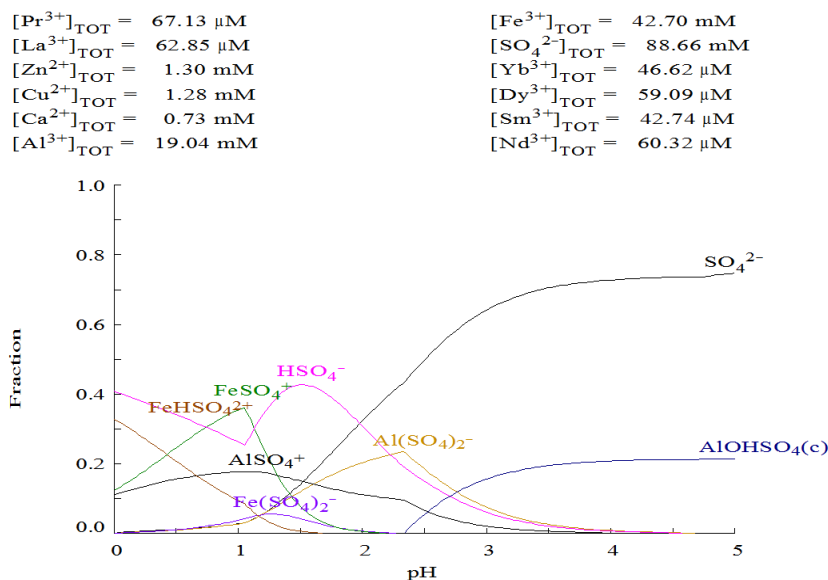


Figura 5.12: Diagrama de fracció del sulfat en les condicions de l'experiment 4.

La permeabilitat de la membrana a la dissolució té un valor de  $2,31 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ .

### 5.1.5 Comparació de resultats

En els quatre experiments descrits s'obtenen resultats similars.

Pels metalls s'obtenen valors de rebuig molt alts. S'observa que un augment de la concentració de ferro es tradueix en una lleugera disminució dels valors de rebuig, tot i que en tot moment aquests valors són superiors al 98%.

En el cas del sofre s'obtenen percentatges més baixos. Això és degut al fet que gran part del sofre present, en forma d'hidrogensulfat, permea la membrana. Al augmentar la quantitat de ferro en la dissolució s'observa un augment en el rebuig d'aquesta espècie. Aquest fet és pel fet que el sofre forma complexos amb els ions majoritaris que es troben presents en la dissolució. Aquests complexos tenen una càrrega positiva i són repel·lits per la membrana degut a la càrrega d'aquesta. A mesura que s'augmenta la concentració de ferro, el sofre que hi ha a la dissolució com anió en forma d'hidrogensulfat o sulfat disminueix i passen a predominar complexos amb càrrega positiva.

Per últim, les dades obtingudes pels protons en els dos primers experiments estan relacionades amb les de sofre, per mantenir l'electroneutralitat com ja s'ha explicat en l'apartat referent a l'experiment 1. Per altra banda, en els dos últims experiments els rebuïjos obtinguts pels protons no segueixen cap tendència al representar-los enfront del flux transmembrana.

Experiment		1		2		3		4	
Valor		Mínim	Màxim	Mínim	Màxim	Mínim	Màxim	Mínim	Màxim
pH		1		1		1		1	
Jv (µm/s)		5,78	41,7	5,6	38,6	2	35,8	0,6	30,8
Rebuig (%)	Al	99,8	99,9	99,9	99,9	99,3	99,8	98,8	99,8
	Ca	93,2	99,8	99,6	99,8	97,9	99,3	97,1	99,3
	Cu	99,3	99,8	99,1	99,7	95,9	99,1	89,7	99,1
	Zn	99,5	99,8	99,2	99,6	94,6	98,8	83,8	98,6
	La	99,8	99,8	99,8	99,8	99,3	99,8	98,6	99,8
	Pr	99,8	99,8	99,8	99,8	99,3	99,8	98,6	99,8
	Nd	99,8	99,8	99,8	99,8	99,2	99,8	98,5	99,8

	<b>Sm</b>	99,7	99,7	99,8	99,7	99,2	99,7	98,6	99,7
	<b>Dy</b>	99,8	99,8	99,8	99,8	99,3	99,8	98,6	99,8
	<b>Yb</b>	99,8	99,7	99,8	99,8	99,3	99,8	98,7	99,8
	<b>S</b>	39,4	52	51,3	63,7	64,7	78,8	71,2	84,8
	<b>Fe</b>	-	-	99,8	99,9	98,5	99,7	96,8	99,8
	<b>H</b>	-5,6	12,8	-11,4	8,4	-16,7	2,1	-20,5	-15,1

5.1: Valors màxims i mínims de rebuig de les espècies.

També s'observa una disminució del valor de la permeabilitat de la membrana a la dissolució al afegir ferro des d'un valor de  $2,99 \cdot 10^{-6}$  fins a  $2,31 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ , corresponent a una concentració de 2125 ppm. Es pot veure que a causa d'un augment de la concentració total d'ions a la dissolució, la permeabilitat disminueix. Aquest fet provocarà que per arribar a obtenir el mateix flux al primer cas i al últim es necessita aplicar una major diferència de pressió.

## 5.2. Experiments amb Hydracore 70pHT

Amb aquesta membrana s'han dut a terme 5 experiments. Els dos primers s'han realitzat amb una dissolució base i a pH de 1,0 i 1,5, respectivament, per tal d'avaluar l'efecte del pH en el rebuig dels metalls.

Els altres 3 experiments s'han desenvolupat a pH de 1,0 i variant la concentració d'alumini en els valors de 323,1000, 1800 i 2200 ppm.

### 5.2.1 Experiment a pH=1,5

La dissolució tindrà les concentracions esmentades en l'apartat 4.5 i un pH de 1,5.

En les següents figures (*Figura 5.13* i *Figura 5.14*) s'observen els valors de rebuig obtinguts per les espècies d'interès enfront del flux transmembrana:

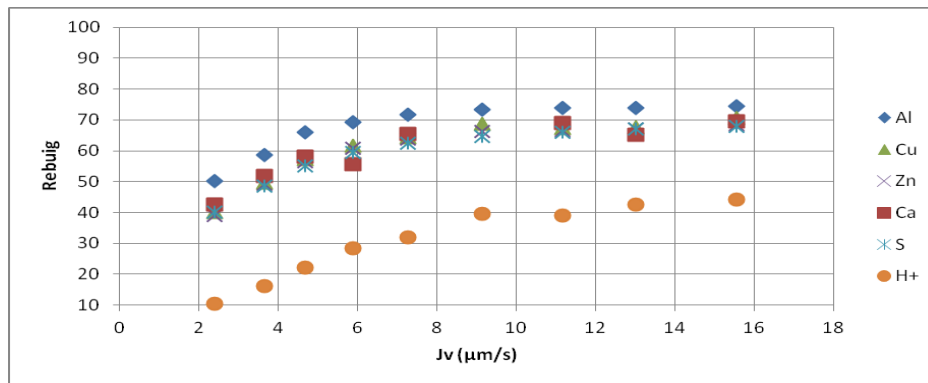


Figura 5.13: Rebuig amb Hydracore pH=1,5.

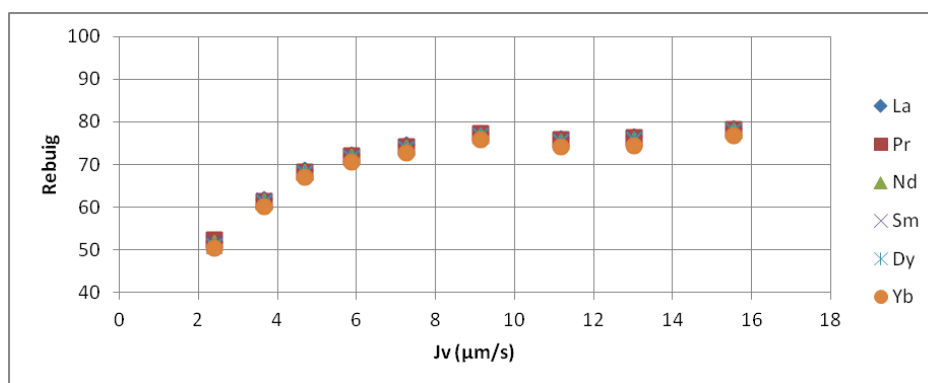


Figura 5.14: Rebuig amb Hydracore de terres rares pH=1,5.

S'observa un augment pronunciat del rebuig en totes les espècies, vora el 30%, al augmentar el flux transmembrana.

Els altres metalls tenen un comportament molt similar, obtenint uns valors de rebuig inicials d'aprop del 40% i assolint un màxim de 74%.

Per últim el rebuig obtingut per l'hidrogen segueix la mateixa tendència que els altres amb valors entre el 10 i el 40%. En aquest cas no s'obtenen valors negatius ja que l'electroneutralitat ja es compleix a causa del pas de cations metàl·lics al permeat.

El rebuig obtingut per tots els lantànids comença en un 50% per a fluxos més petits i arriba a un valor màxim del 78%.

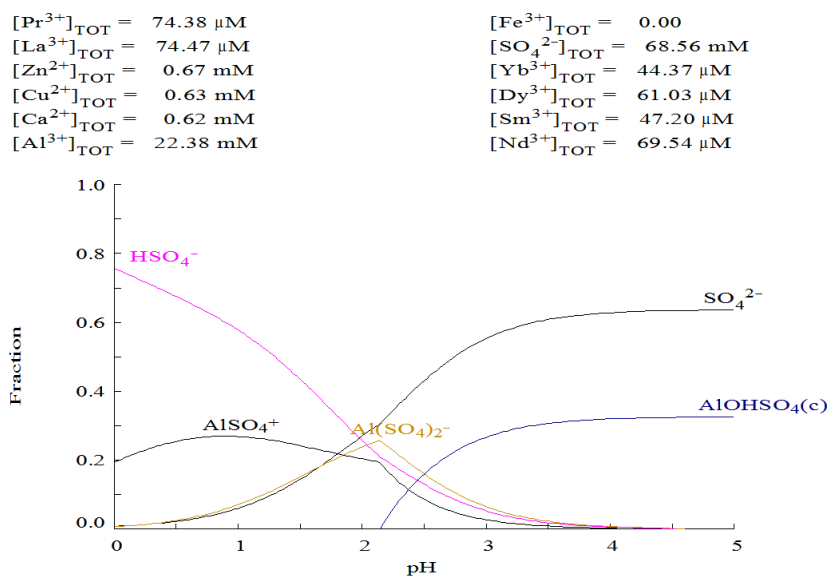


Figura 5.15: Diagrama de fracció del sulfat en les condicions de l'experiment 5.

La membrana presenta una permeabilitat de  $1,02 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ .

## 5.2.2 Experiment a pH=1

La dissolució tindrà les concentracions esmentades en l'apartat 4.5 i un pH de 1.

En les següents figures (*Figura 5.16* i *Figura 5.17*) s'observen els valors de rebuig obtinguts per les espècies d'interès enfront del flux transmembrana:

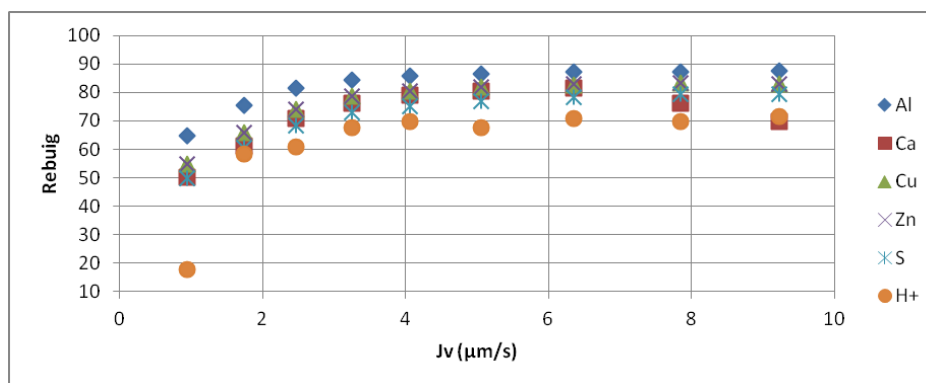


Figura 5.16: Rebuig amb Hydracore pH=1.

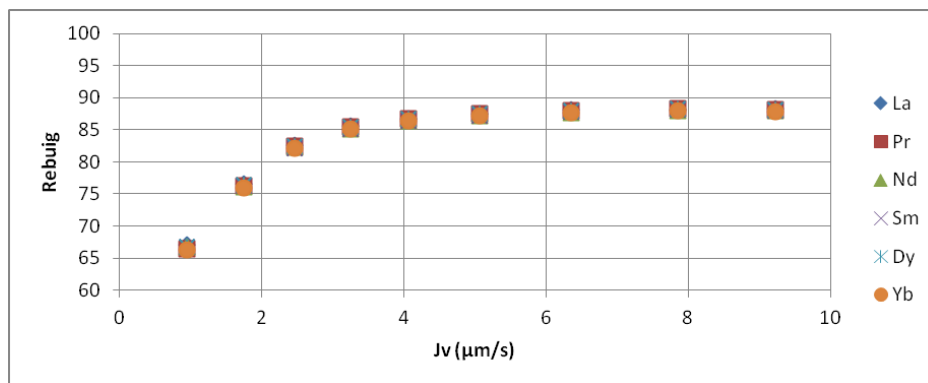


Figura 5.17: Rebuig amb Hydracore de terres rares pH=1.

Es produeix un augment en el rebuig a major flux transmembrana, en totes les espècies. En el cas de les terres rares s'obté inicialment un valor del 65% que es va incrementant fins al arribar a un flux de 4 µm/s, a partir del qual el rebuig és del 85%.

En els resultats obtinguts pels altres metalls s'observa la mateixa tendència: un augment del rebuig des d'un valor inicial d'aproximadament el 54% fins als 4 µm/s de flux i un rebuig estable d'aproximadament el 83% un cop assolit aquest valor. D'aquests metalls, l'alumini presenta uns valors lleugerament més elevats. En la corba del calci s'observa una forma diferent, ja que presenta un màxim; primerament mostra un augment progressiu com la resta d'espècies però a partir de 6,5 µm/s de flux transmembrana el valor del rebuig va disminuint fins a un valor de 69%. Aquest fet és a causa del fenomen de concentració per polarització. A mesura que s'augmenta el flux, el fenomen de concentració per polarització és més gran i això provoca un elevat valor del gradient de concentració, fent que el flux sigui pràcticament mitjançant difusió.

El rebuig del sofre és, en aquest cas, exactament igual que el dels metalls esmentats en l'últim paràgraf. Aquest pot ser explicat amb el gràfic de fracció mostrat a la Figura 5.18.

Per últim l'hidrogen presenta un primer valor de rebuig molt baix, del 17%, però en la segona mostra ja augmenta fins el 58% i des d'aquest valor va augmentant progressivament fins arribar al 71%.

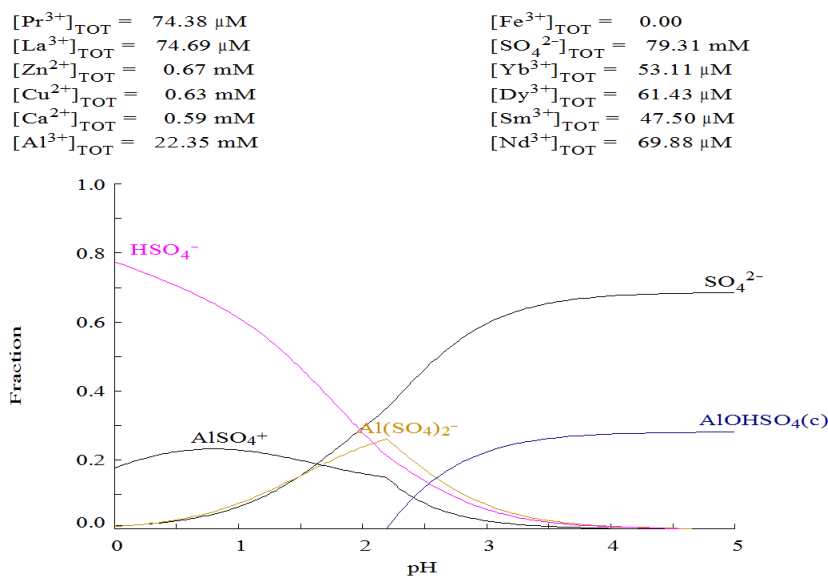


Figura 5.18: Diagrama de fracció del sulfat en les condicions de l'experiment 6.

Al disminuir el pH afegint àcid sulfúric es produeix un augment de la pressió osmòtica, reduint el valor de la permeabilitat a  $0,793 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ .

### 5.2.3 Experiment a pH=1 i 1000 ppm alumini

En aquest experiment es s'ha mantingut el pH a 1 i s'augmentarà la quantitat d'alumini fins a arribar a 1000 ppm.

Les següents figures (Figura 5.19 i Figura 5.20) mostren els valors de rebuig obtinguts enfront del flux transmembrana:

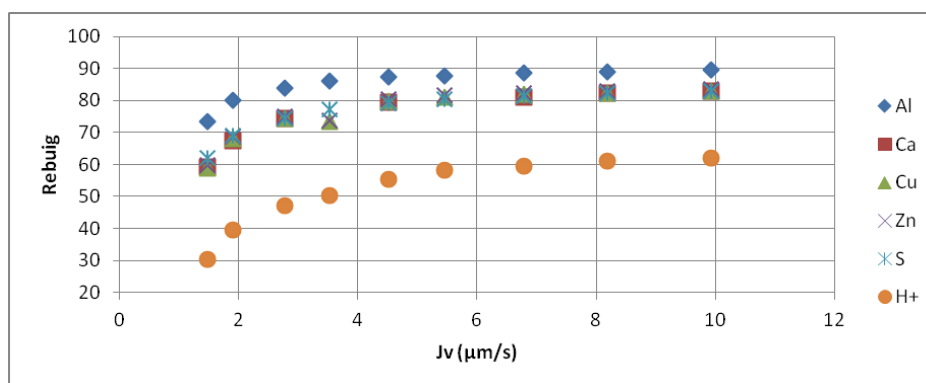


Figura 5.19: Rebuig amb Hydracore i  $[\text{Al}^{3+}] = 1000 \text{ ppm}$ .

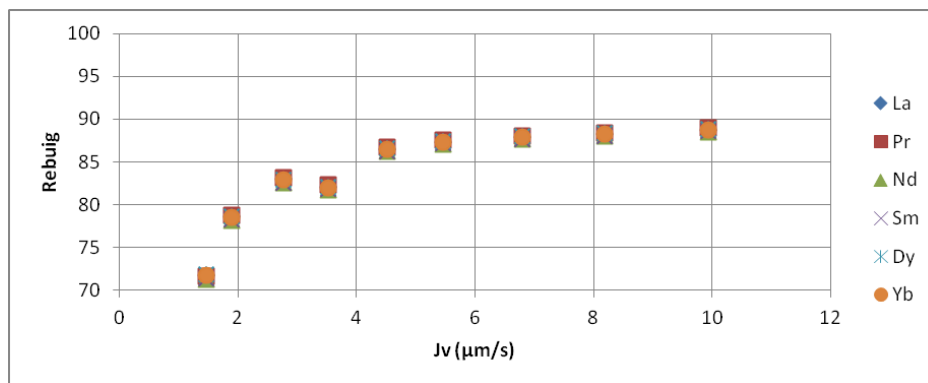


Figura 5.20: Rebutj de terres rares amb Hydracore i  $[Al^{3+}] = 1000 \text{ ppm}$ .

Totes les espècies mostren un augment en el rebutj en incrementar el flux transmembrana.

Les terres rares tenen un rebutj d'entre el 70 i el 90%, s'observa un punt anòmal per  $3,5 \mu\text{m/s}$  de flux, on el valor obtingut és més baix que l'anterior.

El sofre i la resta de metalls, exceptuant l'alumini, donen els mateixos valors de rebutj, entre 59 i 83%. En l'alumini s'observen rebutjos majors, començant per un 73% i finalitzant amb un 89%.

Per l'hidrogen s'obté la mateixa forma però entre uns valors del 30 al 62%.

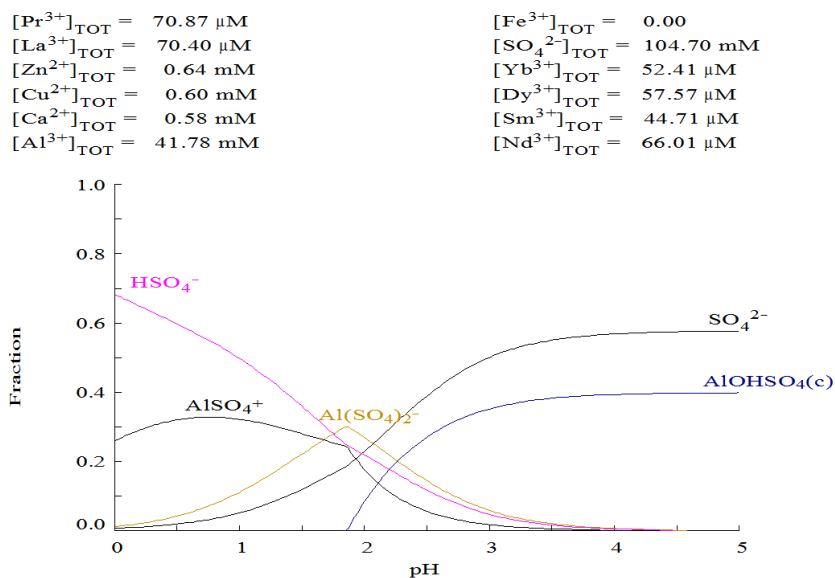


Figura 5.21: Diagrama de fracció del sulfat en les condicions de l'experiment 7.

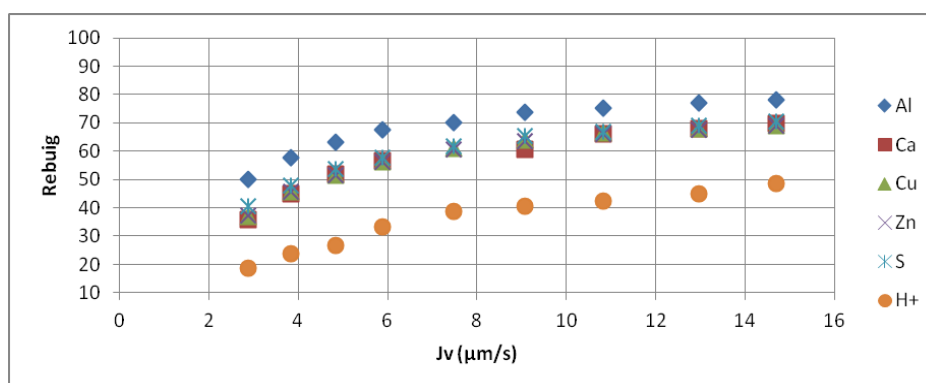


A l'afegir alumini la permeabilitat continua disminuint, arribant a un valor de  $0,699 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ .

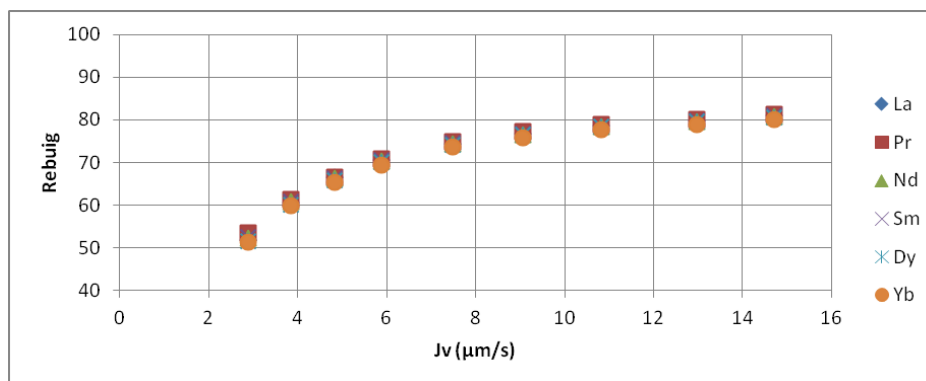
#### 5.2.4 Experiment a pH=1 i 1800 ppm alumini

En aquest experiment es mantindrà el pH a 1 i s'augmentarà la quantitat d'alumini fins a arribar a 1800 ppm.

Les següents figures (*Figura 5.22 i Figura 5.23*) mostren els valors de rebuig obtinguts enfront del flux transmembrana:



*Figura 5.22: Rebuig amb Hydracore i  $[Al^{3+}] = 1800 \text{ ppm}$ .*



*Figura 5.23: Rebuig de terres rares amb Hydracore i  $[Al^{3+}] = 1800 \text{ ppm}$ .*

En aquest experiment es repeteix la tendència que en els anteriors.

El rebuig obtingut en les terres rares augmenten amb el flux des del 50% fins a valors lleugerament superiors al 80%.

Per altra banda el sofre i els altres metalls, exceptuant l'alumini, donen un valor que va des del 35% fins al 70% de rebuig. L'alumini presenta rebutjos lleugerament més elevats, del 50 al 78%.

Per l'hidrogen s'obtenen valors que ascendeixen des del 18 al 48%.

$[\text{Pr}^{3+}]_{\text{TOT}} = 71.37 \mu\text{M}$	$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 0.00$
$[\text{La}^{3+}]_{\text{TOT}} = 70.63 \mu\text{M}$	$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 170.50 \text{ mM}$
$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.64 \text{ mM}$	$[\text{Yb}^{3+}]_{\text{TOT}} = 54.68 \mu\text{M}$
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.60 \text{ mM}$	$[\text{Dy}^{3+}]_{\text{TOT}} = 57.85 \mu\text{M}$
$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.57 \text{ mM}$	$[\text{Sm}^{3+}]_{\text{TOT}} = 44.97 \mu\text{M}$
$[\text{Al}^{3+}]_{\text{TOT}} = 69.66 \text{ mM}$	$[\text{Nd}^{3+}]_{\text{TOT}} = 66.39 \mu\text{M}$

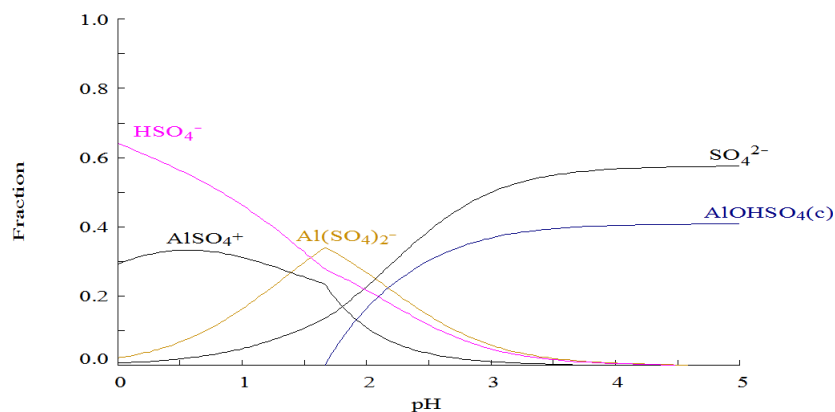


Figura 5.24: Diagrama de fracció del sulfat en les condicions de l'experiment 8.

En aquest cas, la permeabilitat té un valor major que en el cas anterior ( $1,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ ), tot i que s'ha augmentat la concentració d'alumini. Aquest fet és perquè s'ha reemplaçat la membrana, ja que la que s'ha usat en els experiments anteriors estava bruta i no s'ha pogut recuperar la permeabilitat després de fer varies neteges.

### 5.2.5 Experiment a pH=1 i 2200 ppm alumini

En aquest experiment es mantindrà el pH a 1 i s'augmentarà la quantitat d'alumini fins a arribar a 2200 ppm.

Les següents figures (Figura 5.25 i Figura 5.26) mostren els valors de rebuig obtinguts enfront del flux transmembrana:

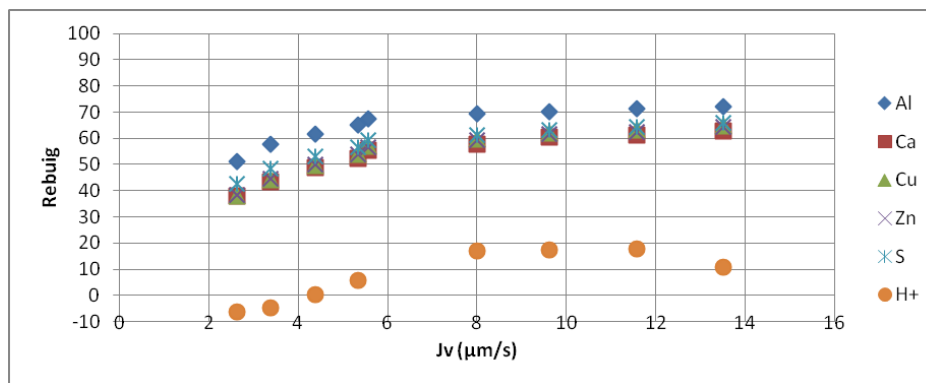


Figura 5.25: Rebuig amb Hydracore i  $[Al^{3+}] = 2200 \text{ ppm}$ .

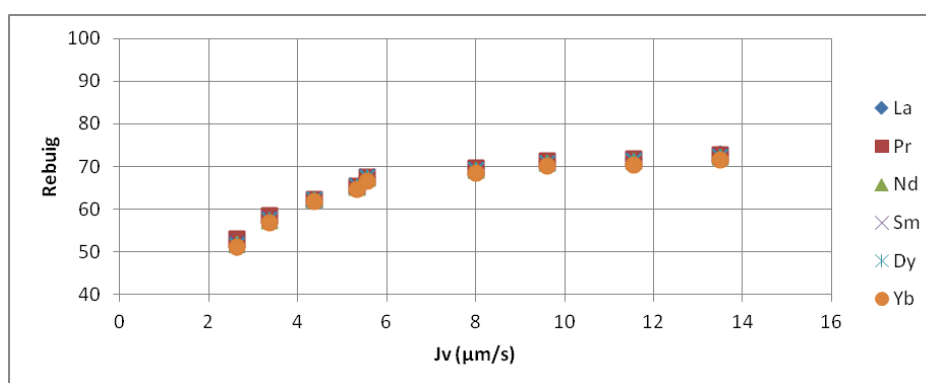


Figura 5.26: Rebuig de terres rares amb Hydracore i  $[Al^{3+}] = 2200 \text{ ppm}$ .

El rebuig dels lantànids es va incrementant des del 51% fins al 72%.

El sofre i els altres metalls, exceptuant l'alumini, tenen uns rebutjos que van del 38% al 63%. L'alumini obté valors més alts, del 51 al 72%.

L'hidrogen presenta inicialment uns valors negatius, del -6%, que va augmentant fins al 17% i seguidament descendeix en l'última mostra que dona un rebuig del 10,8%.

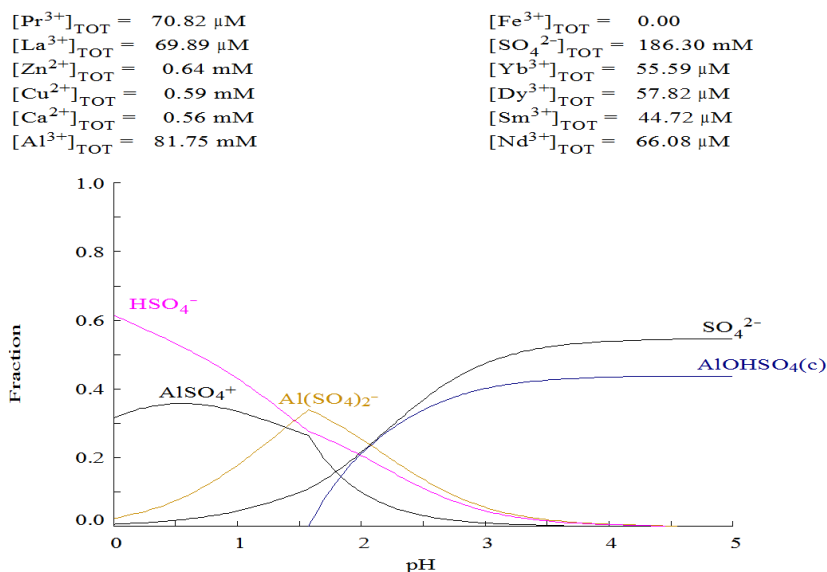


Figura 5.27: Diagrama de fracció del sulfat en les condicions de l'experiment 9.

De la mateixa manera que en els casos anteriors, la permeabilitat continua disminuint fins a un valor de  $0,924 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ .

### 5.2.6 Comparació de resultats

Primerament en la comparació entre l'experiment a  $\text{pH}=1,5$  i  $\text{pH}=1$ , on l'única variació és el pH, s'observa com s'obtenen valors de rebuig més alts per a totes les espècies a pH 1, el que vol dir que l'augment d'acidesa influeix positivament al rebuig. Aquest fet és perquè si es baixa el pH per sota de 3, valor que correspon al IEP de la membrana, aquesta comença a estar carregada positivament. A mesura que es segueix baixant el pH, la membrana té una càrrega més positiva, el que provoca que els rebuigs dels cations siguin més alts a un pH més baix.

Per altra banda, en la comparativa entre els experiments en els quals es varia la concentració d'alumini de 323 ppm a 2200 ppm i a  $\text{pH}=1$ , es pot apreciar que en els experiments amb concentracions de 323 ppm i 1000 ppm, s'obtenen resultats molt similars. En canvi al augmentar la concentració d'alumini fins a 1800 ppm s'obté una disminució en el rebuig de totes les espècies. Aquesta reducció és encara més acusada per a l'experiment on la concentració és de 2200 ppm.

Exp.	5		6		7		8		9	
Valor	Mínim	Màxim	Mínim	Màxim	Mínim	Màxim	Mínim	Màxim	Mínim	Màxim
pH	1,5		1		1		1		1	

Jv (µm/s)		2,4	15,5	0,95	9,23	1,47	9,93	2,88	14,7	2,63	15,5
Rebuig (%)	Al	50,3	74,3	64,8	87,4	73,4	89,5	50	78	51,3	72,3
	Ca	42,5	69,4	50	69,7	59,2	83	35,8	69,7	38	62,9
	Cu	40	70,6	54,4	83	58,9	83,1	37	69,2	38	64,9
	Zn	39	68,4	54,9	83,1	70	83,5	37,1	69,1	38,4	64,2
	La	51,8	78,5	67,1	88,3	71,7	88,8	51,8	81	51,1	72,9
	Pr	52,3	78,3	66,5	88,2	71,6	89	53,5	81,3	52,9	72,8
	Nd	51,7	77,8	66,8	88	71,3	88,5	52,3	80,9	51,9	72,3
	Sm	51,5	78	66,7	88,1	71,4	88,6	52,5	80,9	52,1	72,6
	Dy	50,9	77,9	66,8	88,2	71,9	88,9	51,5	80,6	51,7	72,2
	Yb	50,4	76,7	66,4	87,8	71,7	88,8	51,2	80,2	51,1	71,5
	S	40	67,8	50	79,4	61,9	82,9	40,6	70,5	42,6	65,9
	H	10,5	44,2	58,5	71,6	30,3	62,2	18,5	48,6	-6,2	10,9

Figura 5.28: Valors màxims i mínims de rebuig de les espècies.

Igual que succeïa amb la membrana NF-270, la permeabilitat de la membrana disminueix al augmentar la concentració d'alumini. La permeabilitat començava en un valor de  $1,02 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$  i disminueix segons augmenta la concentració d'ions en el sistema.

### 5.3. Comparativa entre membranes

El mateix experiment s'ha dut a terme amb la membrana NF-270 i l'Hydracore 70pHT. Els experiments 1 i 6, contenen les mateixes quantitats de totes les espècies i el mateix pH (pH=1). D'aquesta manera es podrà determinar quina de les dues membranes és més adient.

Per fer aquesta comparativa s'han escollit tres espècies de manera orientativa.

Per una part el lantani és representatiu de la resta de metalls, ja que tots segueixen la mateixa tendència i tenen uns valors molt similars. La comparativa entre ambdues membranes es pot veure a la Figura 5.29. D'aquesta es pot concloure que la NF-270 dona resultats més òptims i té rebutjos de més del 99,5% per a qualsevol flux transmembrana. En canvi amb l'Hydracore s'obté un valor màxim lleugerament inferior al 90%.

També es pot veure la diferència de magnitud entre el flux transmembrana per a les dues membranes. S'obtenen uns valors molt més elevats per la membrana NF-270 en comparació

amb la membrana Hydracore per la mateixa pressió aplicada. Aquest fet representa un avantatge de la membrana NF-270, ja que requerirà una menor energia aplicada per arribar al mateix flux que la membrana Hydracore. Aquest fet es pot veure si es compara els valors obtinguts de les permeabilitats de les membranes. La NF-270 presenta un valor de  $2,99 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$  i la Hydracore un valor de  $0,79 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ .

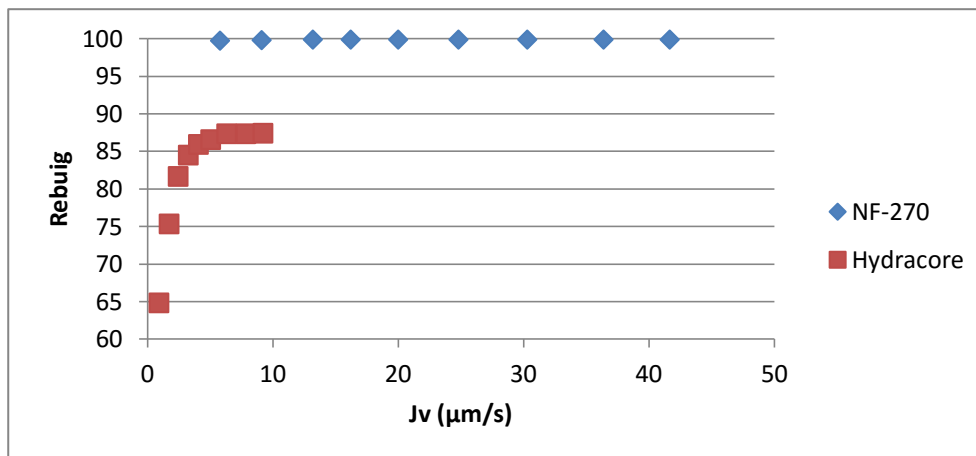


Figura 5.29: Rebuig del lantani a pH=1.

Per mostrar la diferència entre les espècies no metàl·liques s'han representat els rebutjos de sofre i d'hidrogen en la *Figura 5.30* i la *Figura 5.31*, respectivament.

Es pot observar que en aquest cas el rebuig, tant de sofre com d'hidrogen, és més alt amb l'Hydracore, al contrari que en el cas dels metalls. Per tant si el que es volgués eliminar fos el sofre, la membrana més adient seria l'Hydracore.

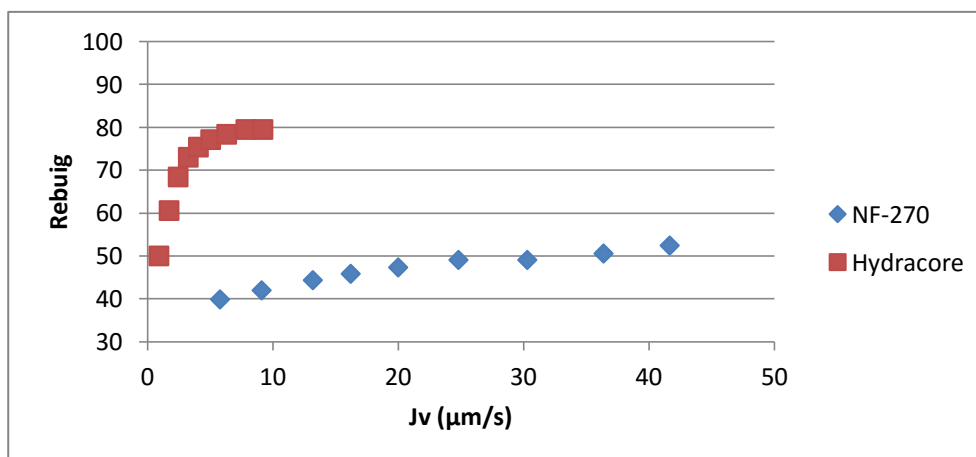


Figura 5.30: Rebuig de sofre a pH=1.

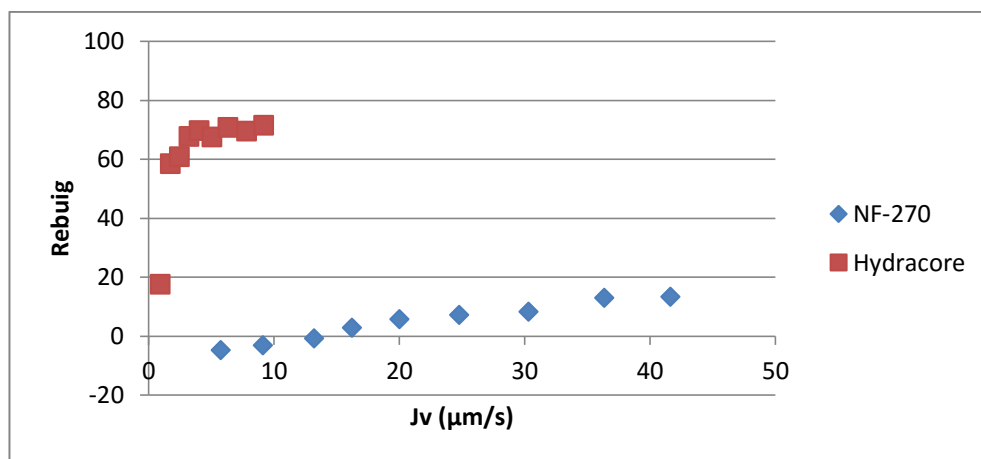


Figura 5.31: Rebuig de hidrogen a  $\text{pH}=1$ .

## 6. Anàlisi de les membranes

Per analitzar les membranes s'han dut a terme tres proves diferents. Una anàlisi amb FTIR on s'han comparat diferents membranes per observar si s'han vist afectades al estar en contacte amb medis àcids, un altra anàlisi amb AFM on s'ha observat la topografia de diferents membranes i per últim s'han emprat les membranes ja utilitzades i unes noves per filtrar NaCl per tal de comparar els rebutjos obtinguts.

### 6.1. Anàlisi amb FTIR

Aquest mètode és utilitzat per determinar els grups funcionals que contenen les mostres i així poder saber la composició d'aquestes.

Amb aquest apartat es compararan els mateixos tipus de membrana les quals han tingut diferents aplicacions.

Es faran les anàlisis en diverses membranes NF-270 i Hydracore.

#### 6.1.1 Anàlisi de la membrana NF-270

Com ja s'ha comentat anteriorment, la membrana NF-270 no està dissenyada per operar a pHs molt baixos, per això s'han analitzat quatre membranes d'aquest tipus amb el mètode FTIR. Es compararan els resultats d'una membrana verge, una membrana que ha estat submergida 1 mes en àcid sulfúric 1M, una altra que ha estat submergida 2 mesos en el mateix àcid i per últim la membrana que s'ha utilitzat en els experiments on s'afegia ferro.

Primerament, en la *Figura 6.1* següent es mostra la imatge obtinguda per la membrana no utilitzada; per tant, els pics obtinguts pertanyen únicament a la composició de la pròpia membrana.

En la imatge es veu representat el nombre d'ona, que és la inversa de la longitud d'ona, enfront de la transmissió.



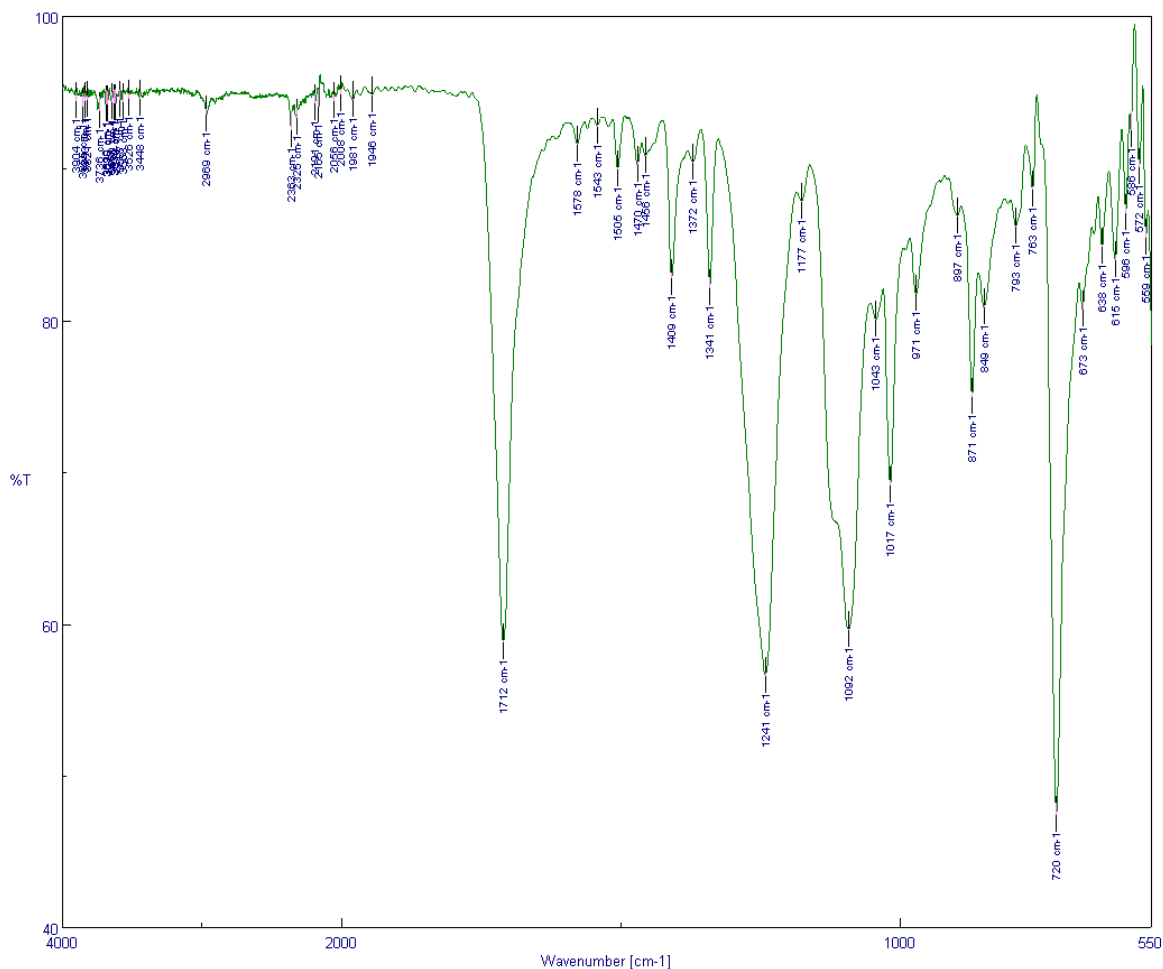


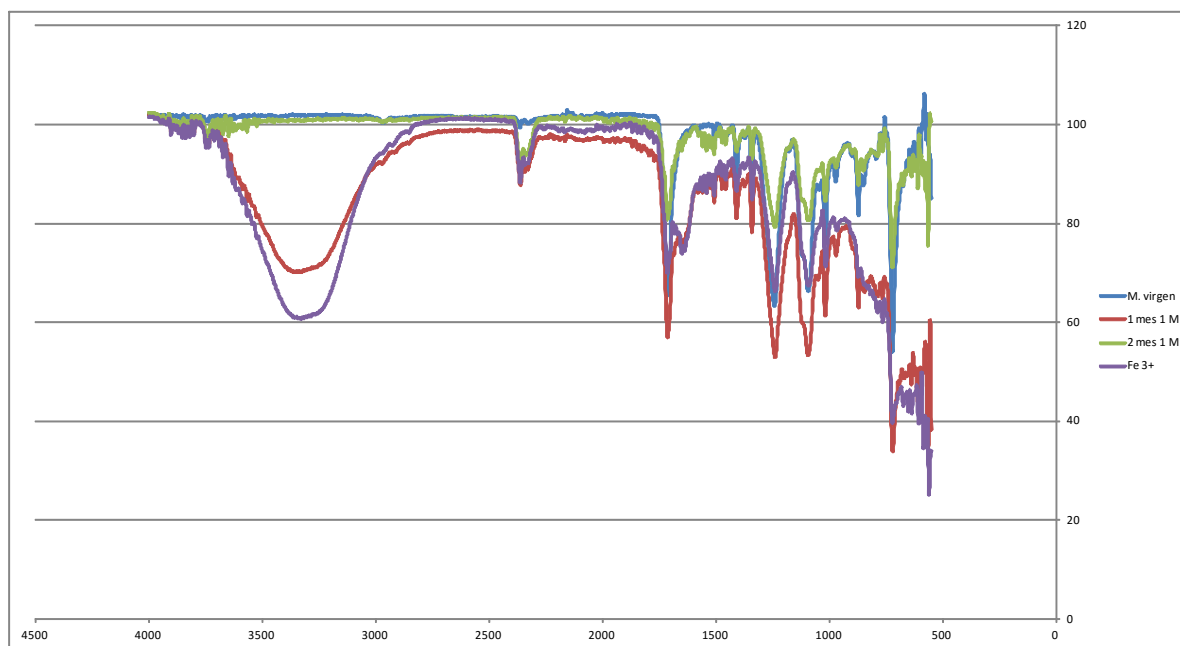
Figura 6.1: Anàlisi per FTIR d'una membrana NF-270 nova.

Els pics més destacables, que podem veure són:

- 1712  $\text{cm}^{-1}$ : enllaç C-H en aromàtics.
- 1700 – 1680  $\text{cm}^{-1}$ : enllaç C=O en carboxílics.
- ~1600: enllaç C=C en aromàtics.
- 1341  $\text{cm}^{-1}$ : correspon a amines terciàries fortes.
- 1241  $\text{cm}^{-1}$ : correspon a amines terciàries.
- 1017  $\text{cm}^{-1}$ : correspon a alquins simètrics.
- 720  $\text{cm}^{-1}$ : correspon a deformacions =C-H en aromàtics.

Tenint en compte el gràfic anterior es compararan els resultats de les altres membranes analitzades. L'objectiu és observar si existeix alguna variació en els pics, el que voldria dir que existeixen altres components químics que inicialment no estaven.

En la següent figura es mostren les gràfiques de les quatre membranes analitzades.



*Figura 6.2: Comparativa dels resultats obtinguts amb FTIR per les membranes NF-270.*

En aquesta imatge es poden observar les variacions entre les diferents membranes. La diferència més pronunciada és la corba que apareix entre els 3100 i 3600  $\text{cm}^{-1}$  en dues de les gràfiques. Aquest “pic” representa l'enllaç O-H i la seva aparició és deguda a la presència d'aigua, el que vol dir que aquestes dues membranes no han estat adientment assecades.

Per nombres d'ona grans es pot veure que les quatre membranes mostren una mateixa tendència, però a partir dels 1600  $\text{cm}^{-1}$  s'observen molts pics consecutius difícils de distingir, sobretot en la membrana que ha estat utilitzada i en contacte amb ferro i en la membrana que ha estat un mes submergida en àcid. La distorsió observada, sobretot vora als 500  $\text{cm}^{-1}$ , pot ser deguda a que les espècies inorgàniques absorbeixen a aquests nombres d'ona.

S'ha observat una disminució de la transmissió en alguns pics. Aquest fet és observat pels nombres d'ona de 1680, 1241 i 1017  $\text{cm}^{-1}$ , el que vol dir que hi ha reacció química als grups carboxílics i amines, i la membrana ha perdut part d'aquests grups químics.

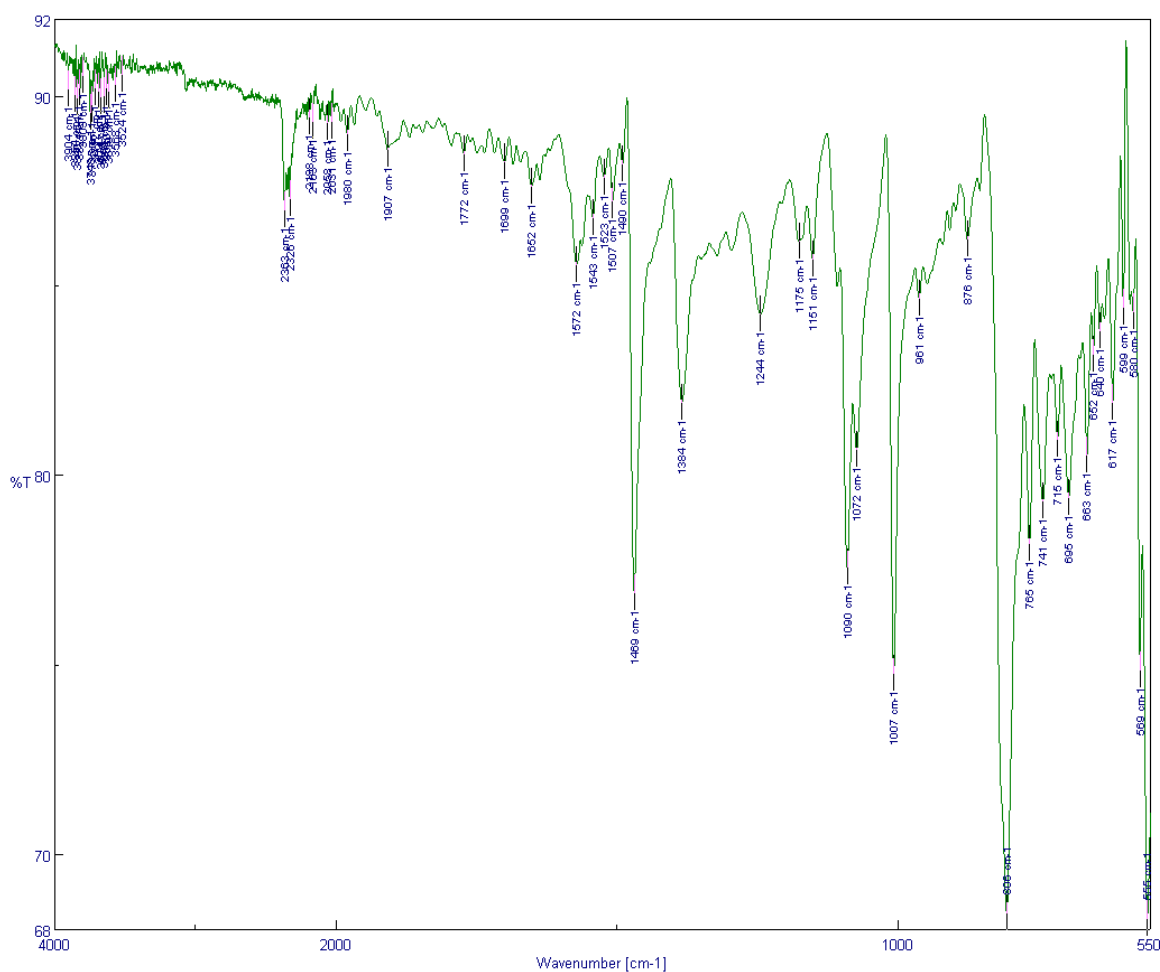
Tot i així les tres membranes a comparar amb la membrana sense utilitzar mostren els mateixos pics que aquesta mostra, tot i que també s'obtenen molts altres pics. Aquest fet indica que no hi ha reacció química entre els elements orgànics que componen la membrana i els possibles elements que queden retinguts.

### 6.1.2 Anàlisi de la membrana Hydracore 70pHT

En aquest apartat es mostraran els resultats obtinguts a partir de l'anàlisi de diferents mostres de membranes Hydracore amb la tècnica FTIR.

En la *Figura 6.3* es mostra el resultat obtingut per la membra no utilitzada, on els pics que s'observaran pertanyeran exclusivament a la composició de la membrana.

Es representarà el nombre d'ona, enfront de la transmitància.



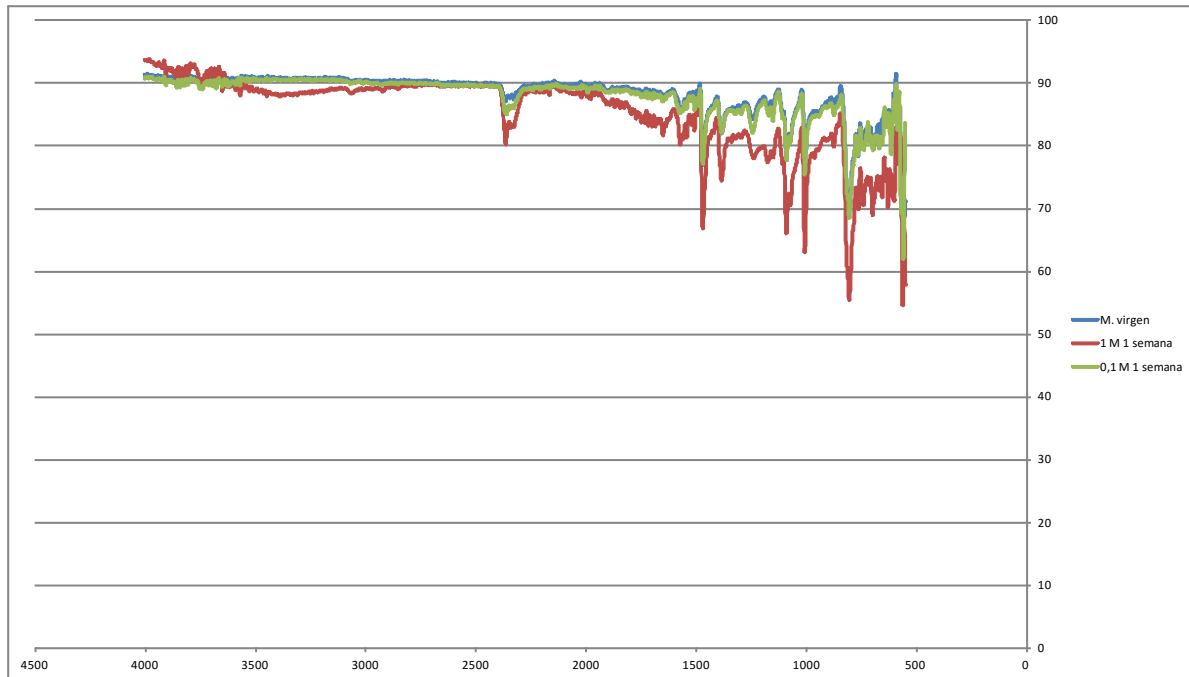
*Figura 6.3: Anàlisi amb FTIR d'una membrana Hydracore 7470pHT.*

Els pics més remarcables que es poden veure són:

- 1469 cm<sup>-1</sup>: correspon al enllaç C=C d'aromàtic.
- 1384 cm<sup>-1</sup>:: correspon al enllaç C-H en un metil.
- 1090 i 1072 cm<sup>-1</sup>: corresponen al enllaç C-N en una amina primària.
- 806 cm<sup>-1</sup>: correspon al enllaç C-H d'aromàtic.
- 569 i 555 cm<sup>-1</sup>: corresponen a enllaços C-X de cloro alcans o bromo alcans.

Tenint en compte el gràfic anterior es farà la comparativa amb les altres membranes Hydracore. Les altres membranes analitzades han estat submergides una setmana en àcid sulfúric, una amb en una concentració de 1M i l'altre de 0,1M.

La figura següent mostra els resultats obtinguts per les tres membranes superposats.



*Figura 6.4: Comparativa dels resultats obtinguts amb FTIR per les membranes Hydracore.*

En les tres membranes s'observen els mateixos pics, ja que no n'apareixen de nous ni desapareixen els ja existents. La diferència radica en el canvi de valor en la transmissió: la membrana submergida en àcid al 0,1M presenta pics més pronunciats que la membrana sense utilitzar, i per la membrana que estava en àcid 1M encara són més pronunciats, el que vol dir que la transmissió ha disminuït. Aquest fet ens indica que la membrana va ser atacada en gran mesura per l'àcid sulfúric.

## 6.2. Anàlisi amb AFM

L'objectiu de fer aquesta anàlisi és poder fer la comparació de la rugositat entre membranes que no ha estat utilitzades i altres que han estat en contacte amb àcid durant un cert temps.

### 6.2.1 Anàlisi de la membrana NF-270

Amb aquest mètode s'obté la topografia en 3D de les mostres, i d'aquesta manera es pot analitzar la rugositat que presenten. L'anàlisi s'ha fet de dues membranes NF-270, una que no ha estat utilitzada i una que ha estat submergida en àcid sulfúric 1M durant 2 mesos.

S'han fet escanejos de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  i s'han obtingut les següents figures.

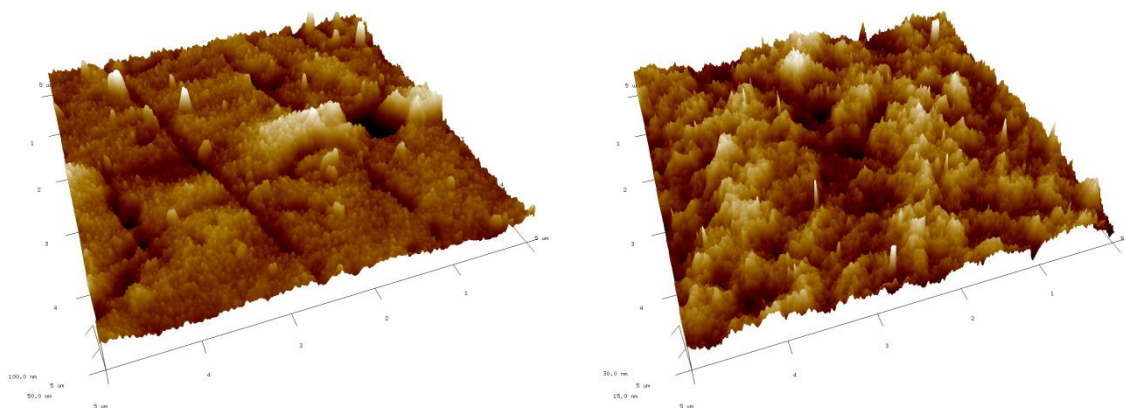


Figura 6.5: Comparativa dels resultats obtinguts amb AFM per membranes NF-270.

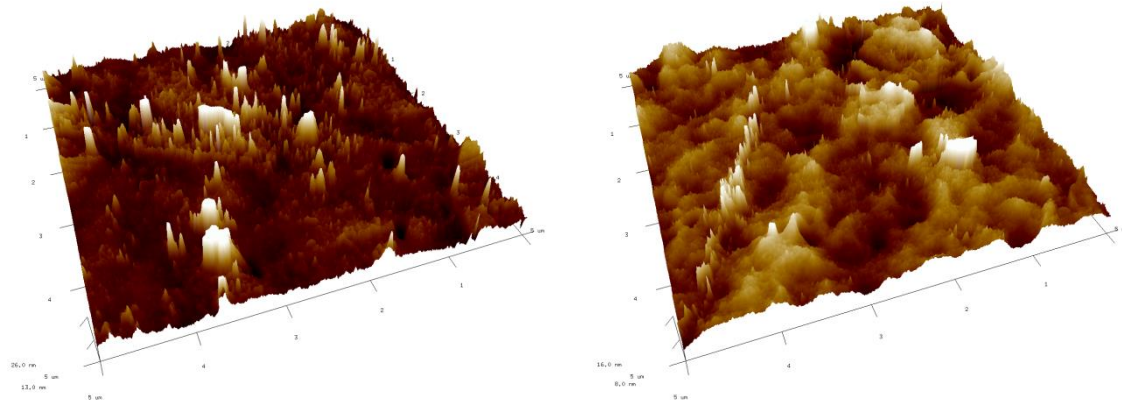
La primera imatge pertany a la topografia de la membrana que no ha estat utilitzada i la segona a la qual ha estat en contacte amb l'àcid.

Com es pot veure la primera té un relleu molt més pla i regular que la segona, on s'observa una gran irregularitat. Aquests resultats mostren que al estar en contacte amb àcid la membrana ha patit canvis en la seva forma.

### 6.2.2 Anàlisi de la membrana Hydracore 7470 pH7

Es compararà la rugositat i la forma d'una membrana Hydracore que no ha estat utilitzada i una que ha estat submergida 1 més en àcid sulfúric 1M.

En la següent figura es veuen els resultats obtinguts dels escanejos fets a totes dues, l'àrea d'anàlisi és de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .



*Figura 6.6: Comparativa dels resultats obtinguts amb AFM per membranes Hydracore 7470pHT.*

La membrana Hydracore obté el mateix resultat que la NF-270, després d'estar en contacte amb l'àcid la superfície presenta més rugositat i més irregularitats.

### 6.3. Tests amb NaCl

L'última prova a les que s'han sotmès les membranes és l'estudi de la seva estabilitat a partir de la filtració de dissolucions de NaCl 0,1M amb una membrana verge i amb les membranes que han estat utilitzades.

Comparant els valors de rebuig obtinguts pel clorur de sodi s'observarà si les membranes segueix operant correctament o, per contra, si ja no ho fan d'una manera òptima.

#### 6.3.1 Test per les membranes NF-270

S'ha agafat la membrana utilitzada per la filtració de les AAM amb una altra concentració de ferro i s'ha filtrat una dissolució amb NaCl.

La següent figura mostra les diferències en el rebuig de NaCl obtingut per una membrana verge i la que s'ha utilitzat durant l'experiment.

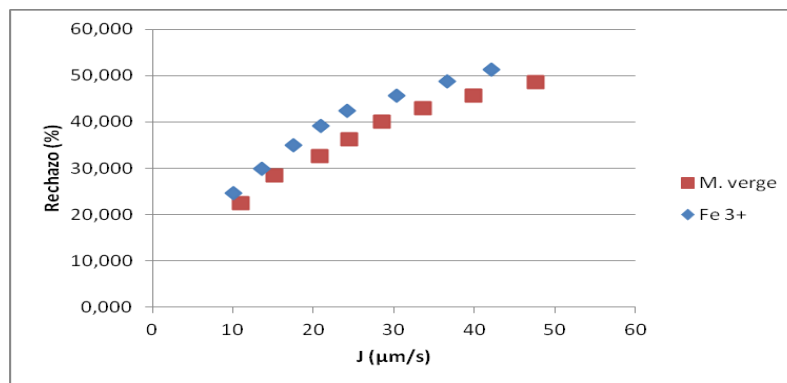


Figura 6.7: Comparativa rebuig NaCl amb NF-270.

S'observa que el rebuig de clorur de sodi en la membrana que ha estat utilitzada és major. Això pot ser degut al fet que hagi precipitat part del ferro present en els experiments i que alguns porus estiguin taponats i no deixen passar les molècules de NaCl.

Com s'ha explicat a l'apartat 3.2.4 les membranes de NF tenen algunes limitacions, una d'elles és l'embrutiment o *fouling*. En aquest cas, si el que provoca l'augment de rebuig de la sal és l'embrutiment de membrana estariem parlant d'*scaling*, que és el tipus d'embrutiment que apareix quan espècies inorgàniques formen sals i precipiten en la superfície.

### 6.3.2 Test per les membranes Hydracore 7470pHT

Es procedirà a fer el mateix procés que en l'apartat anterior, amb la diferència que el metall majoritari en les AAM en aquest cas era l'alumini.

La següent figura mostra els rebutjos obtinguts amb una membrana verge i la membrana utilitzada durant l'experiment.

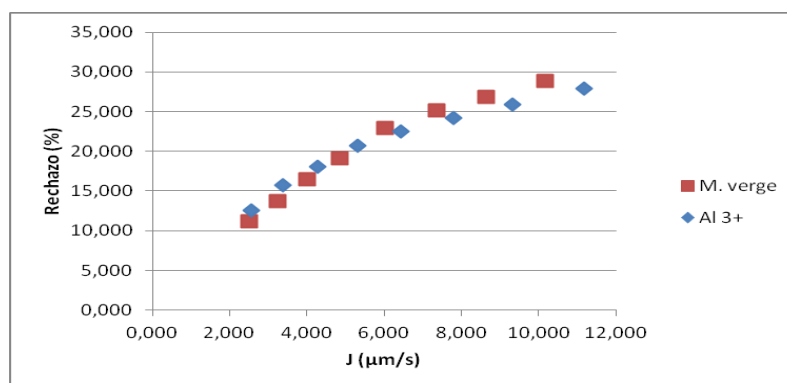


Figura 6.8: Comparativa rebuig NaCl amb Hydracore.

En aquest cas s'observa que els valors de rebuig obtinguts en ambdues membranes són molt similars, el que vol dir que en aquest cas la membrana utilitzada durant l'experiment no ha existit precipitació de sals i, per tant, encara opera de manera òptima.



## 7. Cronograma

En aquest apartat es realitzarà una planificació de les diferents accions fetes durant el projecte. Es farà un diagrama de Gant per mostrar-ho visualment.

Primerament s'ha fet una comptabilització de les hores emprades en cada acció, tant en la part experimental com en la part teòrica, aquestes són útils pel posterior estudi de costos.

Per fer aquest recompte s'han dividit les accions en dos subgrups: part experimental i realització de la memòria. En la part experimental s'han tingut en compte la duració dels experiments, la preparació de les mostres, la seva posterior anàlisi, l'anàlisi de les mostres s'ha fet externament i per tant no ha implicat temps, però per l'anàlisi de les membranes sí que s'ha invertit temps, i per últim també es tindrà en compte l'anàlisi dels resultats. Per l'altra banda, la realització de la memòria implica la recerca bibliogràfica, la redacció i la posterior revisió.

	Tasca	Hores invertides (h)
<b>Part experimental</b>	Realitzar experiments	80
	Preparació de les mostres + anàlisi mostres	20
	Anàlisi dels resultats	200
<b>Realització memòria</b>	Redacció de la memòria	150
	Recerca bibliogràfica	30
	Correcció de la memòria	30

*Taula 7.1: Distribució d'hores de dedicació al projecte.*

El càlcul de les hores de la part experimental s'ha fet comptant que cada experiment té una durada aproximada de 8 hores i que s'han fet 9 experiments, per altra part per cada membrana es necessita per una pressurització prèvia d'una durada aproximada de 4 hores, el que dona un total de 72+8 hores. La resta de temps s'ha estimat d'una manera aproximada.

A continuació es mostra el digrama de Gant del projecte.



	Gener		Febrer				Març				Abril				Maig				Juny				Juliol			
Setmana	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Elecció TFG																										
Registres TFG																										
Matricula TFG																										
Recerca bibliogràfica																										
Inici projecte																										
Experimentacions																										
Anàlisi de resultats																										
Setmana Santa																										
Redacció de memòria																										
Correcció memòria																										
Lliurament TFG																										
Presentació TFG																										

Dates prefixades per la universitat	
Part experimental	
Part escrita	
Dies festius	



## 8. Cost del treball

En aquest apartat es fa una anàlisi econòmica del projecte. Es dividiran els costos en diferents partides que posteriorment es sumaran per obtenir el preu total.

- **Costos experimentals**

En aquest apartat s'inclouen diverses partides: els costos de les sals requerides per fer les dissolucions, els diferents tipus d'aigua i les quantitats necessàries i el material emprat durant la realització dels experiments.

Reactiu	Quantitat	Preu	Cost (€)
$\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	800 g	30,6 €/ kg	24,48
$\text{FeCl}_3$ (30% dissolució)	0,5 L	18,06 €/ kg	9,03
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6 g	50,8 €/ 500 g	0,61
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10 g	30,9 €/ 500 g	0,62
$\text{CuSO}_4$	5,5 g	173 €/ kg	0,95
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,5 g	76,6 €/ 25 g	4,60
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,7 g	43,9 €/ 10 g	7,46
$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,4 g	75,3 €/ 25 g	4,22
$\text{SmCl}_3$	0,95 g	272 €/ 10 g	25,84
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0,63 g	115,5 €/ 25 g	2,91
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0,62 g	61,2 €/ 10 g	3,79
$\text{H}_2\text{SO}_4$	200 mL	32,8 €/ 5 L	3,28
$\text{NaCl}$	12 g	36,9 €/ kg	0,44
<b>TOTAL</b>			<b>88,23 €</b>

Taula 8.1: Costos derivats dels reactius i productes químics.

Respecte a l'aigua, se n'ha utilitzat de dos tipus, Mili-Q i desionitzada. S'han utilitzat tant per a la neteja de la planta i les membranes com per formar part de la dissolució experimental.

Aigua	Quantitat (L)	Preu (€/L)	Cost (€)
Milli - Q	7	2,8	19,60
Desionitzada	750	1,4	1.050
<b>TOTAL</b>			<b>1.069,60 €</b>

Taula 8.2: Costos derivats de l'ús d'aigua.

Pel que fa a les membranes utilitzats durant el procés experimental es tindran els següents costos.

Concepte	Quantitat	Preu (€/membrana)	Cost (€)
Membrana NF-270	3	124	372
Membrana Hydracore 70pHT	4	85	340
<b>TOTAL</b>			<b>712 €</b>

Taula 8.3: Costos derivats de l'ús de material genèric de laboratori.

- **Costos de planta**

La planta de NF utilitzada està composta per molts elements, alguns dels quals no seran únicament utilitzats en aquest projecte. Per aquest motiu, per poder calcular el cost real que ha suposat la realització d'aquest projecte sobre els aparells, s'haurà de tenir en compte l'amortització dels aparells. Per fer-ho s'utilitzarà l'equació 8.1:

$$\text{Cost amortització} = \frac{\text{Cost equip}}{\text{Vida útil}} \cdot \text{Temps utilització} \quad (\text{Eq. 8.1})$$

On els costos estaran expressats en € i el temps d'utilització i de vida útil en anys.

Tanmateix s'ha de tenir en compte que no tots els elements de la planta tenen la mateixa vida útil i que el temps d'amortització utilitzat correspon als 4 mesos que ha durat aquest projecte.

Equip	Quantitat	Preu (€/unitat)	Vida útil (anys)	Cost
Bomba Hydra-Cell G10	1	3616	8	150,67
Tanc de 30 L	1	185,35	8	7,72
Termòstat de circulació DIGIT-COOL	1	2184,6	8	91,03
Tub PVC	3	2,3	5	0,15
Tub acer inoxidable	2	18	8	0,75
Vàlvula bypass	1	268,8	8	11,20
Vàlvula d'agulla	1	78,2	8	3,26
Variador de freqüència + instal·lació	1	775	8	32,29
Font alimentació	1	596	8	24,83
Manòmetre	3	22	8	0,92
Mòdul membrana	1	5338,2	8	222,43
Spacers	2	693,3	5	46,22
Bomba de mà	1	666,7	8	27,78

Cabalímetre	1	476	8	19,83
Porta filtre	1	26,7	8	1,11
Filtre	1	5,1	1	1,70
Tub capilar	1	126,65	5	8,44
Ordinador	1	725	5	48,33
Labview (licència)	1	749	-	-
<b>TOTAL</b>				<b>698,66 €</b>

Taula 8.4: Costos derivats dels equips utilitzats durant el projecte.

En el cas concret de la licència del software Labview la UPC té un conveni amb l'empresa que el proporciona i per això no cal fer un pagament anual per adquirir-lo.

- **Costos de l'ús del laboratori**

En aquest apartat s'han tingut en compte tots aquells costos derivats de l'ús del laboratori, incloent-hi tot tipus d'equipaments, així com l'electricitat consumida.

Per comptabilitzar el cost de l'ús del laboratori s'ha assignat un preu per hora de 12 €/h. S'ha tingut en compte que les hores en les que s'ha utilitzat el laboratori són aquelles hores dedicades a la part experimental.

Pel que fa al cost del consum d'electricitat, el seu valor ve donat per la suma de les hores dedicades a la part experimental. El consum més gran d'electricitat prové del funcionament de la bomba de la instal·lació, la qual té un consum de 0,6 kW/h i, per aquest motiu, no s'ha inclòs el preu de l'electricitat utilitzada per il·luminació de la sala, ja que el seu valor es considera negligible.

Concepte		Quantitat (hores)	Preu	Cost (€)
Ús de laboratori	Planta	100	12 €/h	1.200
	Conductímetre			
	pH-metre			
	Ordinador			
Electricitat	-	80	0,6 €/kW·h	48
<b>TOTAL</b>				<b>1.248 €</b>

Taula 8.5: Costos derivats de l'ús de la sala de laboratori i l'electricitat.

- **Cost de personal**

Per últim es comptabilitzen els costos derivats de la contractació d'una persona per a la realització del treball, així com d'una segona persona la qual farà la feina de correcció de la memòria.

Per a la contractació de la persona que realitzarà el treball, s'assumeix el sou corresponent al d'un enginyer tècnic pertanyent al grup 7 segons el conveni de la Federació Empresarial de la Industria Química Española. El salari mínim corresponent a aquest grup és de 30.152,36€, i tenint en compte que la jornada laboral és de 8 hores diàries, 5 dies setmanals i 320 dies a l'any, s'ha calculat que el salari per hora és de 12€.[16]

Pel que fa a la contractació d'una persona per la correcció de la memòria s'ha estimat que el seu sou seria de 2,5 vegades el sou mínim pertanyent al grup 7. El que proporciona un valor de 30 €/h.

Concepte	Quantitat (hores)	Salari (€/h)	Cost (€)
Recerca bibliogràfica	30	12	360,00
Experimentació	80	12	960,00
Preparació i anàlisi de les mostres	20	12	240,00
Modelització i anàlisi de resultats	200	12	2.400,00
Redacció de la memòria	150	12	1.800,00
Revisió de la memòria	30	30	900,00
<b>TOTAL</b>			<b>6.660 €</b>

Taula 8.6: Costos de personal.

- **Cost final de projecte**

Un cop calculats tots els costos individualment, cal sumar-los i aplicar-li el 21% d'IVA corresponent.

Concepte	Cost (€)
Reactius	88,23
Aigua	1.069,60
Material	712,00
Planta	698,66
Ús de laboratori	2.568,50
Personal	5.136,99
<b>Subtotal 1</b>	<b>10.273,99</b>
IVA (21%)	2.157,54
<b>Subtotal 2</b>	<b>12.431,53 €</b>

Taula 8.7: Cost total del projecte.

Finalment s'obté que el cost total del projecte és d'aproximadament 12.500€.

## 9. Impacte ambiental

En aquest apartat s'analitzarà l'impacte ambiental que aquest projecte causa al medi. El sistema estudiat serà la planta de laboratori utilitzada durant l'experiment, tot i que, només s'analitzarà l'impacte ambiental d'aquesta durant la fase d'explotació, ja que s'assumeix que la fase de construcció no és important ja que la planta vas ser construïda molt abans de l'inici d'aquest projecte.

Per definició l'impacte ambiental és qualsevol alteració de les condicions ambientals o la creació d'un nou conjunt de condicions ambientals adverses o beneficioses, causades o induïdes per l'acció humana. Per tant un estudi ambiental té l'objectiu de trobar les alteracions generades per així poder eliminar o reduir les que tinguin conseqüències adverses i potenciar les positives.

En primer lloc cal identificar els aspectes ambientals pertorbats per l'explotació d'aquest projecte. En aquest cas, els aspectes mediambientals rellevants són els següents:

- **Emissions:** substàncies gasoses, pols, partícules, boires, vapors, etc.
- **Abocaments:** al curs dels rius, costa o sistemes col·lectors municipals.
- **Residus:** urbans o assimilables a urbans, perillousos i inerts.
- **Contaminació acústica:** soroll i vibracions.
- **Consum de recursos:** aigua, electricitat i combustibles.
- **Generació de productes i subproductes.**

Per poder identificar els impactes associats als diferents aspectes s'utilitzarà una matriu d'impacte ambiental. En aquesta els aspectes mediambientals es troben en les files, mentre que els factors mediambientals a les columnes. Per determinar si l'impacte referent a cada factor és positiu o negatiu es compararà la situació en la qual es trobaven abans de la realització d'aquest projecte amb l'actual. Un cop realitzat aquesta anàlisi es valorarà si el canvi és positiu o negatiu.

En la taula d'impacte ambiental també s'afegiran factors socio-culturals, que estan més relacionats en l'estudi de l'impacte si aquest projecte es produís a gran escala.

Per mostrar visualment l'impacte generat s'utilitzarà un codi de colors on si l'impacte és positiu la casella quedarà verda, si és negatiu vermella i si és nul en blanc.



Planta a escala laboratori	Medi abiòtic			Medi biòtic	Factors socioeconòmics i culturals				
	Aire	Aigua	Sòl	Flora i fauna	Territori	Cultura	Infraestructura	Protecció	Economia-Població
Emissions i abocaments									
Contaminació acústica i vibracions									
Consum d'energia									
Generació de productes									
Generació de subproductes									
Generació d'olors									
Cost de funcionament									

Taula 9.1: Matriu impacte ambiental.

Pel que fa el medi abiòtic l'impacte més negatiu és la contaminació acústica i les vibracions produïdes per la bomba que fa funcionar la instal·lació. A escala laboratori aquest efecte és força reduït però caldria tenir-la en compte si aquest projecte es portés a terme industrialment.

També s'ha de tenir en compte la contaminació de l'aigua deguda a l'abocament dels productes químics residuals de la utilització de la planta o del corrent de concentrat. Per contra, el corrent de permeat tindrà un impacte positiu a causa del seu baix contingut en metalls, cosa que provoca un impacte positiu en l'aigua, el sòl, la fauna i la flora.

Per últim els aspectes socioeconòmics i culturals estan més enfocats a l'explotació industrial d'aquest projecte. Aquests serien positius, generalment, gràcies a la creació de llocs de treball i a l'avanç tecnològic que es pot adquirir amb la utilització de membranes de NF. Per contra, existirà un impacte negatiu per culpa de la necessitat del consum d'energia per fer funcionar el procés.

En conclusió, aquest projecte aporta beneficis al medi però també alguns punts adversos, però concretament aporta coneixements científics i avanç en les tecnologies de membrana, el que és beneficiós per la societat.



## Conclusions

Com a conclusió general d'aquest projecte es pot dir que les tècniques de NF poden aportar grans beneficis en l'àmbit de tractament d'aigües, en concret amb les AAM. Amb aquesta tecnologia s'ha aconseguit eliminar en gran part les espècies metàl·liques presents en les aigües, amb costos energètics i d'operació inferiors a altres tecnologies que també serien adients, com per exemple la OI. Tot i que seria necessari seguir estudiant la NF, per poder arribar a saber quin és el seu comportament enfront de moltes altres situacions.

En aquest projecte s'han dut a terme 9 experiments, cadascun amb condicions diferents. S'ha estudiat si la concentració d'un metall, l'alumini o el ferro en aquest cas, influeix en els valors de rebuig obtinguts.

Amb la membrana NF-270 s'han fet quatre experiments. El paràmetre variable ha sigut la concentració de ferro mentre que la resta de factors s'han mantingut constants. Amb els resultats d'aquests experiments es pot concloure que l'augment de la concentració de ferro en la dissolució provoca una lleu baixada en el rebuig dels metalls, però augmenta el rebuig de sofre, a causa de la formació de complexos entre el sofre i l'ió majoritari. El sofre, sense formar complexos, té una càrrega negativa, mentre que de l'altra manera queda carregat positivament, el que fa que el rebuig de la membrana, també carregada positivament, augmenti.

Amb la membrana Hydracore 70pHT s'han dut a terme cinc experiments, que es poden dividir en dos subgrups. Primerament en dos experiments el paràmetre que s'ha variat és el pH: 1,0 i 1,5. Comparant els resultats s'observa un augment del rebuig en totes les espècies al baixar el pH. Això és degut a la càrrega superficial de la membrana, a pHs més àcids més càrrega positiva i per tant més rebuig dels cations. En segon lloc s'han fet quatre experiments on el paràmetre variable ha estat la concentració d'alumini. Amb els resultats obtinguts es pot concloure que a l'augmentar la quantitat d'alumini els valors de rebuig disminueixen.

Per últim, després de fer una comparativa entre les dues membranes utilitzades, es pot concloure que la membrana NF-270 dona millors resultats en totes les espècies, a més a més, de tenir un flux transmembrana més gran, el que és un punt a favor, ja que d'aquesta manera la filtració serà més ràpida.

Pel que fa l'anàlisi de les membranes mitjançant FTIR, AFM i a filtració de NaCl, s'ha vist que la membrana NF-270 ha variat la transmissió d'alguns dels seus pics característics, el que vol dir que algunes de les substàncies de la dissolució han reaccionat amb alguns dels grups

químics presents a la membrana. Per altra banda el rebuig de la sal ha disminuït en comparació amb una membrana verge, conseqüència d'un possible embrutiment. Per altra banda amb la membrana Hydracore, s'han vist variacions en el FTIR a causa del contacte d'aquestes amb àcid però en la comparació de rebutjos de la sal no presenta cap disminució dels valors.



## 10. Bibliografia

- [1] G. S. Simate and S. Ndlovu, "Acid mine drainage: Challenges and opportunities," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 1785–1803, 2014.
- [2] T. J. K. Visser, S. J. Modise, H. M. Krieg, and K. Keizer, "The removal of acid sulphate pollution by nanofiltration," *Elsevier*, vol. 140, pp. 79–86, 2001.
- [3] M. Herrera, "Tractament d'aigües salobres mitjançant nanofiltració: efecte de la concentració de la sal dominant en l'eliminació d'ions traça." Barcelona, pp. 1–97, 2014.
- [4] P. Castro, "Eliminació d'ions trivalents d'aigües salobres mitjançant nanofiltració: efecte de la concentració de la sal dominant." Barcelona, pp. 1–89, 2015.
- [5] F. A. Schäfer A.I., *NF Principles and Applications Introduction, Module design & Fouling*. Oxford, UK, 2005.
- [6] Richard W. Baker, *Membrane Technology and Applications 2nd Edition*, Second. California, 2004.
- [7] O. Gibert, "Gestió de l'aigua i tecnologies de tractament." Barcelona, 2015.
- [8] N. Hilal, N. A. Darwish, A. W. Mohammad, and M. A. Arabi, "A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy," *Elsevier*, vol. 170, pp. 281–308, 2004.
- [9] C. Arriola, "Eliminació d'àcid sulfúric mitjançant membranes de nanofiltració: efecte del pH i la concentració." Barcelona, pp. 1–100, 2015.
- [10] M. Mullett, R. Fornarelli, and D. Ralph, "Nanofiltration of Mine Water: Impact of Feed pH and Membrane Charge on Resource Recovery and Water Discharge," *Elsevier*, pp. 163–180, 2014.
- [11] S. Platt, M. Nyström, A. Bottino, and G. Capannelli, "Stability of NF membranes under extreme acidic conditions," *Elsevier*, vol. 239, pp. 91–103, 2004.
- [12] B. Cuartas, "Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce," UPV, 2005.
- [13] R. B. Schoch, J. Han, and P. Renaud, "Transport phenomena in nanofluidics," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, no. 3, pp. 839–883, Jul. 2008.
- [14] A. Sotto, "Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos," 2008.
- [15] Z. Sosa, F. María, and E. Torres Padrón, "Tema 3. Espectrometría de Emisión Atómica."
- [16] M. de Empleo, "Boletín oficial del estado." 2015.

